

DIE LOCHSTEINPLATTE  
— Ein neues  
verfahrenstechnisches Element —

Der Technischen Fakultät der  
Universität Erlangen – Nürnberg

zur Erlangung des Grades  
DOKTOR — INGENIEUR

vorgelegt von  
CHRISTIAN KOCH

Erlangen 1973  
1



# DIE LOCHSTEINPLATTE

## — Ein neues verfahrenstechnisches Element—

Der Technischen Fakultät der  
Universität Erlangen – Nürnberg

zur Erlangung des Grades  
DOKTOR — INGENIEUR

vorgelegt von  
CHRISTIAN KOCH

Erlangen 1973



|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| Tag der Einreichung der Arbeit | 11.10.1973 |
| Tag der Annahme der Arbeit     | 5.12.1973  |
| Tag der Promotion              | 21.12.1973 |

## Vorwort

Die Siemens AG untersucht im Forschungslabor Erlangen u.a. neuartige Erzeugungsverfahren für elektrischen Strom. Dabei stellt sich auch die Aufgabe, die Primärenergieträger in eine für diese Verfahren günstige Verwendungsform zu bringen. Der Verfasser hat sich in diesem Zusammenhang mit der Kohlenwasserstoffvergasung und Gasaufbereitung beschäftigt.

Die Verkleinerung ("Miniaturisierung") der entwickelten Systeme wurde dabei möglich durch die Entwicklung der Lochsteinplatte als Katalysatorträger und als verfahrenstechnisches Element für Trennprozesse.

Die Lochsteinplatte ist jedoch nicht gebunden an den Einsatz in Systemen der Brennstoffaufbereitung. Ihre allgemeine Beschreibung und die Abschätzung ihrer Einsatzmöglichkeiten ist das Ziel dieser Arbeit.

Ein Ergebnis der im Jahre 1969 begonnenen Promotionsarbeiten über dieses Thema ist die Entwicklung des "Spaltvergasers", der durch die Möglichkeit der Abgasverbesserung bei Verbrennungsmotoren ohne Mehrverbrauch Beachtung gefunden hat.

Herr Prof. Dr. Hofmann betreute diese Promotion und unterstützte die Arbeit durch zahlreiche Anregungen, wofür ich ihm besonders dankbar bin. Herrn Prof. Dr. Peter und Herrn Prof. Dr. Mühlberg bin ich zu Dank verpflichtet durch ihre Bereitschaft, als Koreferenten die Arbeit zu betreuen. Herrn Prof. Dr. Mühlberg verdanke ich eine Vielzahl von Anregungen aus dem anwendungstechnischen Teil dieser Arbeit. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Henkel und Herrn Dr. Frie sowie Herrn Stenger, Herrn Lamprecht und Herrn Gulden für ihre Diskussionen.

Die Firma Siemens hat diese Arbeiten von Anfang an großzügig gefördert. Dem Ministerium für Forschung und Technologie danke ich für die Unterstützung dieser im Rahmen eines Technologieprogrammes vom Ministerium

teilfinanzierten Arbeiten.

Die Entwicklung der Lochsteinplatte erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Kunststoff- und Porzellanwerk (KPW) der Siemens AG. Den Herren Dr. Bauer, Dr. Singer und Schiller dieses Werkes sei für die vielen Hinweise und Unterstützungen gedankt.

Zusammenstellung der nicht extra erläuterten Größen

|                    |                                                            |                                                                |
|--------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| a                  | Zus. Widerstandszahl für Übergangsströmung und rauhes Rohr | -                                                              |
| c <sub>0</sub>     | Konzentration am Anfang                                    | in kg/kmol                                                     |
| c                  | Konzentration                                              | in kg/kmol                                                     |
| c <sub>G</sub>     | spezifische Wärme des Gases                                | in J/g K                                                       |
| c <sub>B</sub>     | spezifische Wärme der Bohrungswand                         | in J/g K                                                       |
| D                  | Diffusionskoeffizient                                      | in m <sup>2</sup> /s                                           |
| J <sub>n</sub> (z) | Besselfunktion                                             | -                                                              |
| $\bar{m}$          | mittlerer Massenstrom                                      | in g/s                                                         |
| $\Delta p$         | Druckdifferenz                                             | in N/m <sup>2</sup>                                            |
| r                  | Radius (fortlaufend)                                       | in m                                                           |
| R                  | Gesamtradius                                               | in m                                                           |
| t                  | Zeit                                                       | in s                                                           |
| T                  | Temperatur                                                 | in K                                                           |
| u                  | Geschwindigkeit                                            | in m/s                                                         |
| x <sub>k</sub>     | Nullstellen der Besselfunktion                             | -                                                              |
| x                  | Länge der Bohrung                                          | in m                                                           |
| k' <sub>eff</sub>  | effektive Reaktionsgeschwindigkeit                         | in s <sup>-1</sup>                                             |
| $\frac{W}{F}$      | Verweilzeit                                                | in s, $\frac{\text{kg Katalysator s}}{\text{kg Einsatzstoff}}$ |
| $\lambda$          | Wärmeleitfähigkeit                                         | in W/m K                                                       |
| $\lambda$          | Luftzahl                                                   | in $\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ stöchiometrisch}^1}$   |

1) Notwendige Luftmenge zur vollständigen Umsetzung des Kraftstoffes zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O

|           |                                            |                             |
|-----------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| $\alpha$  | Wärmeübergangskoeffizient                  | in $\text{W/m}^2 \text{ K}$ |
| $\beta$   | Stoffübergangszahl                         | in $\text{m/s}$             |
| $\delta$  | Grenzschichtdicke                          | in $\text{m}$               |
| $n$       | Einheitsvektor                             | -                           |
| $\eta$    | kinematische Zähigkeit                     | in $\text{Ns/m}^2$          |
|           | Widerstandszahl                            | -                           |
| $\rho$    | Dichte                                     | in $\text{kg/m}^3$          |
| $\rho_k$  | Dichte der umzusetzenden Komponenten       | in $\text{kg/m}^3$          |
| $j$       | Transportstrom                             | -                           |
| $S, \tau$ | dimensionslose Variable                    | -                           |
| $\xi$     | Widerstandsbeiwert                         | -                           |
| $\xi_L$   | Widerstandsbeiwert der Strömung bei Scholz | -                           |

### Indizes

|   |         |
|---|---------|
| r | radial  |
| x | axial   |
| G | Gas     |
| K | Kanal   |
| B | Bohrung |

## Inhaltsverzeichnis

Vorwort

Verwendete Größen

|     |                                                                                                                                                    |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 0.  | Einleitung                                                                                                                                         | 1  |
| 1.  | Die Lochsteinplatte                                                                                                                                | 2  |
| 1.1 | Form, Eigenschaften, Herstellung und Alternativen                                                                                                  | 2  |
| 1.2 | Die Lochsteinplatte als Strahlungselement                                                                                                          | 16 |
| 1.3 | Eigene Entwicklungen an der Lochsteinplatte als verfahrenstechnisches Element in der Trenntechnik                                                  | 19 |
| 1.4 | Eigene Entwicklungen an der Lochsteinplatte als Katalysatorträger                                                                                  | 23 |
| 2.  | Beschreibung der Transportvorgänge in der Lochsteinplatte                                                                                          | 30 |
| 2.1 | Allgemeine Beschreibung der Transportströme durch Differentialgleichungen                                                                          | 30 |
| 2.2 | Herleitung einer Beziehung für den Druckverlust der trockenen Lochsteinplatte                                                                      | 33 |
| 2.3 | Messung des Druckverlustes einer trockenen Lochsteinplatte und mehrerer hintereinander angeordneten Lochsteinplatten bei unterschiedlichem Abstand | 42 |
| 2.4 | Ermittlung des Druckverlustes bei einem Einsatz von benetzten Lochsteinplatten in der Trenntechnik (Mehrphasenströmung)                            | 48 |

|       |                                                                                                                                                                          |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5   | Erweiterung der Beziehung für den Wärmeübergang in Rohrbündeln nach Schack auf den Wärmeübergang in Lochsteinplatten mit chemischer Reaktion auf Grund eigener Messungen | 57 |
| 2.6   | Entwicklung einer Beziehung für den Aufheizvorgang der Lochsteinplatte und graphische Darstellung der Lösung                                                             | 61 |
| 2.7   | Diskussion der Stoffübergangsmodelle ohne chemische Reaktion                                                                                                             | 65 |
| 2.8   | Stoffaustausch mit chemischer Reaktion                                                                                                                                   | 69 |
| 3.    | Anwendungsbeispiel der Lochsteinplatte in der Absorptions- und Desorptions-technik                                                                                       | 72 |
| 3.1   | Funktion der Lochsteinplatte in der Trenntechnik                                                                                                                         | 72 |
| 3.2   | Beschreibung der Eigenschaften der Alkazidlauge bei der Absorption von $\text{CO}_2$                                                                                     | 74 |
| 3.3   | Numerische Berechnung für die theoretische Bodenzahl bei der Absorption                                                                                                  | 79 |
| 3.4   | Numerische Berechnung für die theoretische Bodenzahl bei der Desorption                                                                                                  | 83 |
| 3.5   | Ermittlung des Bodenwirkungsgrades bei der Absorption                                                                                                                    | 87 |
| 3.5.1 | Einfluß von Gleich- und Gegenstromführung von Gas und Lauge                                                                                                              | 87 |
| 3.5.2 | Einfluß der Anzahl der übereinander liegenden Platten im Gleichstrom                                                                                                     | 89 |
| 3.5.3 | Einfluß der Laugentemperatur                                                                                                                                             | 92 |
| 3.5.4 | Einfluß des Gas- zu Lauge-Verhältnisses                                                                                                                                  | 92 |

|       |                                                                                                                                          |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5.5 | Einfluß der Laugenbeladung                                                                                                               | 94  |
| 3.6   | Ermittlung des Bodenwirkungsgrades                                                                                                       | 96  |
| 3.7   | Diskussion der Einsatzmöglichkeiten<br>für Lochsteinplatten als Kolonnenboden                                                            | 98  |
| 4.    | Die Lochsteinplatte als Katalysatorträger                                                                                                | 100 |
| 4.1   | Diskussion von in der Literatur beschriebenen Arbeiten über katalytische Reaktionen in Rohren                                            | 100 |
| 4.2   | Herleitung einer Beziehung für die Ermittlung des Umsatzes bei diffusionsgehemmter Reaktion                                              | 109 |
| 4.3   | Gemischt exotherm und endotherm verlaufende Vergasungsreaktionen mit einem neuen speziellen Katalysator - Lochsteinplattensystem         | 114 |
| 4.4   | Vergasungsdiagramme mit 5 katalytischen Lochsteinplatten hintereinander                                                                  | 122 |
| 4.5   | Auswertung der beschriebenen und weiterer Vergasungsversuche hinsichtlich der Verwendung von Spaltgas in der ottomotorischen Verbrennung | 129 |
| 5.    | Anwendung der entwickelten Systeme als Zwischenstufe in Energieerzeugungsanlagen                                                         | 148 |
| 5.1   | Bedeutung des Vergasungsprozesses in der Energieerzeugung                                                                                | 148 |
| 5.2   | Spaltvergaser                                                                                                                            | 153 |
| 5.3   | Zusammenwirken des Spaltvergasers mit einem 4-Takt-Ottomotor                                                                             | 155 |
| 5.3.1 | Beschreibung der Versuchsanordnung                                                                                                       | 155 |
| 5.3.2 | Vergleichsmessungen von Benzin und Spaltgas als Einsatzstoff                                                                             | 159 |

|       |                                                                                                          |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.3 | Einfluß von Luftüberschuß, Zündwinkel<br>und effektivem Mitteldruck auf die<br>NO <sub>x</sub> -Emission | 165 |
| 5.4   | Die Gaserzeugung als Wärmesenke in der<br>Ausnutzung der Abwärme                                         | 171 |
| 5.5   | Die Vorvergasung bei Brennersystemen                                                                     | 175 |
| 5.6   | Weitere Einsatzmöglichkeiten                                                                             | 177 |
| 6.    | Zusammenfassung und Entwicklungs-<br>ausblick                                                            | 178 |
|       | Literaturzusammenstellung                                                                                | 180 |
|       | Anhang                                                                                                   | 192 |

## 0. Einleitung

Die Lochsteinplatte als verfahrenstechnisches Element ist ein Entwicklungsergebnis bei dem Bemühen, Gaserzeugungsanlagen zu miniaturisieren und für mobile Zwecke geeignet zu machen. Die Eigenschaften der Lochsteinplatte lassen diese für viele Anwendungsfälle bei Kleinanlagen geeigneter erscheinen als andere verfahrenstechnische Elemente. Eine Analyse dieser Eigenschaften zeigt aber auch, daß ihre Bedeutung nicht auf diese Anwendungsfälle beschränkt bleiben muß.

Der Verfasser hat die Lochsteinplatte für einige Anwendungsfälle erstmals untersucht. Bei verschiedenen Untersuchungen ist deshalb ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur nicht möglich gewesen. Gewisse Parallelen ergeben sich jedoch mit der im gleichen Zeitraum hauptsächlich für die Nachverbrennungstechnik in Kraftfahrzeugen unter der Bezeichnung Monolith entwickelten Wabenkeramik.

Die Bedeutung der Lochsteinplatte und des mit der Lochsteinplatte entwickelten Katalysators für die Kohlenwasserstoffvergasungsreaktionen bzw. den Spaltvergaser ließ es zweckmäßig erscheinen, in dieser Arbeit auf Anwendungsbeispiele für solche Vergasungsreaktoren einzugehen. Dabei ergeben sich Gesichtspunkte hinsichtlich der Energieausnutzung und hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Änderungen der Schadstoffemissionen, deren Auswirkung und Bedeutung in einem Literaturüberblick dargestellt werden.

## 1. Die Lochsteinplatte

### 1.1 Form, Eigenschaften, Herstellung und Alternativen

Die Lochsteinplatte ist die Bezeichnung des Verfassers für einen plattenartigen, keramischen Sinterkörper mit einer Vielzahl annähernd paralleler Bohrungen.

Diesen Körper hat der Verfasser 1968 erstmals als Kolonnenboden in der Trenntechnik und als Katalysatorträger in der heterogenen Katalyse verwendet und dazu materialmäßig entwickelt. Die früher gewählte Bezeichnung "Sinterlochstein" grenzt sich begrifflich nicht genügend von den in letzter Zeit stärker entwickelten Wabenkeramiken ab. Die Lochsteinplatte ist als Kolonnenboden und als Katalysatorträger in der flammlos-katalytischen Hochtemperaturverbrennung in dem DBP 1 808 623 [1] und der DOS 1 939 535 [2] beschrieben.

Eine Ausführungsform der Lochsteinplatte zeigt Bild 1

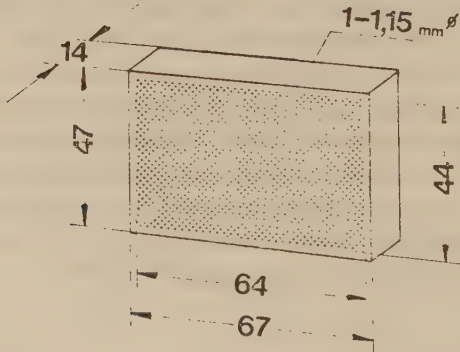


Bild 1 Ausführungsform einer Lochsteinplatte

Sie hat bei den gezeigten Abmessungen 1140 Bohrungen entsprechend einem Bohrungsanteil am Gesamtvolumen von 28 - 38 %. Die abgebildete Lochsteinplatte wurde in dieser Größe für einen Teil der Laboruntersuchungen, wie z.B. der Wärmeübergangsmessung (siehe Kap. 2.5), verwendet.

Außer dieser Abmessung wurden Lochsteinplatten bis zu einer Abmessung von 114 x 144 mm sowie runde Lochsteinplatten bis zu einer Dicke von 16 mm untersucht. Der Bohrungsanteil lag bei diesen größeren Platten ebenfalls zwischen 28 und 38 %.

Die Lochsteinplatte wird in einem Doppelarbeitsgang gepreßt, indem zuerst ein Oberstempel die keramische Masse in einer, in der Preßform gebildeten Kammer zu einer Platte vorpreßt und dann durch den mit vielen Löchern versehenen Oberstempel hindurch ein Stiftpaket von z.B. für den in Bild 1 dargestellten Körper 1140 Stifte durch die vorgepreßte Platte hindurch bis zur Unterplatte stoßen. Nach Zurückziehen der Nadeln und des Oberstempels wird die gepreßte Platte ausgestoßen, getrocknet und anschließend je nach Materialzusammensetzung und Verwendungszweck zwischen 700 und 1700 °C gebrannt.

Dieses Verfahren ermöglicht auch dann eine rasche und billige Herstellung von Lochsteinplatten, wenn diese kleine Bohrungsdurchmesser und große Querschnitte besitzen sollen. Die Dicke der Platte ist allerdings aus Gründen der Stabilität der Stifte (Knickung) begrenzt.

Auch die Wabenkeramik hat eine Vielzahl paralleler Bohrungen.



Bild 2 Ausführungsformen von Wabenkeramiken

Bedingt durch das Herstellungsverfahren besitzt sie jedoch anders als die Lochsteinplatte eine relativ große Länge im Verhältnis zum Querschnitt.

Wabenkeramiken werden stranggepreßt, geschichtet oder gewickelt. Es läßt sich somit ein großer Querschnitt bei geringer Dicke nur mit relativ großem Aufwand herstellen.

Für die Herstellung der Lochsteinplatte als Katalysatorträger können als Ausgangsmaterialien  $\gamma$ - oder  $\alpha$ -Tonerde, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Chromoxid, die Silikate und Karbide dieser Stoffe und Gemische mehrerer dieser Komponenten verwendet werden. Es lassen sich aber auch in vielen Fällen Vollkontakte zu Lochsteinplatten verpressen.

Bei Lochsteinplatten, die in der Trenntechnik eingesetzt werden, können darüber hinaus auch Stoffe wie Kieselgur, Holzmehl und Stärke, die eine hohe Porosi-

tät des Körpers ermöglichen, beigemischt werden.

Zum Verpressen werden die Komponenten mit Preßhilfsmitteln vermischt, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Stoffe im Querschnitt während des Preßvorganges erreicht wird.

Diese Stoffe, wie z.B. Graphit, Polyvinylacetat, Celluloseäther, Polyvinylalkohol, Stanzöl und Wasser [3] werden während des Brennprozesses unter Gasbildung wieder ausgetrieben und erzeugen eine Porosität, die mit steigender Brenntemperatur durch Sinterung bzw. Kornverschmelzung wieder abnimmt.

In Lochsteinplattenform lassen sich alle diejenigen Materialstrukturen realisieren, die auch bei der Wabenkeramik vorliegen. Hinsichtlich der Materialeigenschaften kann somit auf Angaben in der Literatur über die Wabenkeramik zurückgegriffen werden. Nitzsche und Kessel [4] geben eine Reihe von Meßwerten für  $\gamma$ -Ton-erde,  $\alpha$ -Tonerde,  $\text{SiO}_2$  und Mullit an, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Diese Werte ändern sich stark mit der Brenntemperatur. Bild 3 zeigt z.B. die Abhängigkeit der von [4] gemessenen spezifischen Oberfläche von der Brenntemperatur. Der starke Abfall der spezifischen Oberfläche von  $\gamma$ -Tonerde oberhalb von  $1100^\circ\text{C}$  ist auf die Phasenänderung des Materials in die  $\alpha$ -Phase zurückzuführen.

Tabelle 1 Physikalische Werte von Katalysatorträgermaterialien [4]

| Material                                                                                  | $\gamma$ -Tonerde | $\alpha$ -Tonerde | SiO <sub>2</sub> | Mullit<br>(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------------------------------------|
| Porosität in %                                                                            | 64                | 55                | 40               | 42                                                               |
| Porenvolumen<br>in cm <sup>3</sup> /g                                                     | 0,17              | 0,15              | 0,24             | 0,14                                                             |
| spez. Oberfläche<br>in m <sup>2</sup> /g                                                  | 85                | 40                | 25               | 20                                                               |
| Wandstärke in mm                                                                          | 1                 | 1                 | 1                | 1                                                                |
| Wärmeleitfähigkeit<br>des unporösen Werkstoffes bei 20 °C<br>in (W/mK) · 10 <sup>-3</sup> | 8,05              | 9,3               | 1,55             | 11,1                                                             |
| Litergewicht in kg                                                                        | 0,67-<br>0,74     | 0,91-<br>1,08     | 0,66-<br>0,72    | 0,89-<br>1,02                                                    |
| Kanal- $\phi$ in mm                                                                       | 1,8-<br>2,8       | 1,8-<br>2,8       | 1,8-<br>2,8      | 1,8-<br>2,8                                                      |
| freier Querschn.<br>in %                                                                  | 34-55             | 34-55             | 34-55            | 34-55                                                            |
| Analyse in %                                                                              |                   |                   |                  |                                                                  |
| SiO <sub>2</sub>                                                                          | 0,64              | 1,46              | 97,1             | 21,57                                                            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                            | 98,89             | 98,1              | 1,95             | 78,43                                                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                            | 0,08              | -                 | 0,08             | 0,06                                                             |
| CaO                                                                                       | 0,11              | 0,23              | 0,45             | 0,07                                                             |
| MgO                                                                                       | 0,01              | 0,12              | -                | 0,04                                                             |
| Rest                                                                                      | 0,29              | 0,29              | 0,42             | -                                                                |

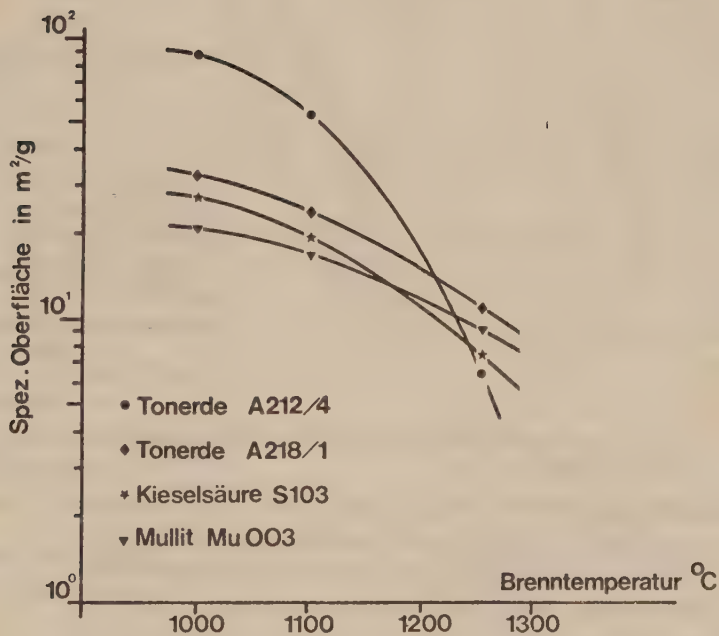


Bild 3 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Brenntemperatur [4]

Bild 4 zeigt als weiteren wichtigen Kennwert die Porengrößenverteilung einiger dieser Stoffe, die in Tabelle 1 und 3 charakterisiert sind.

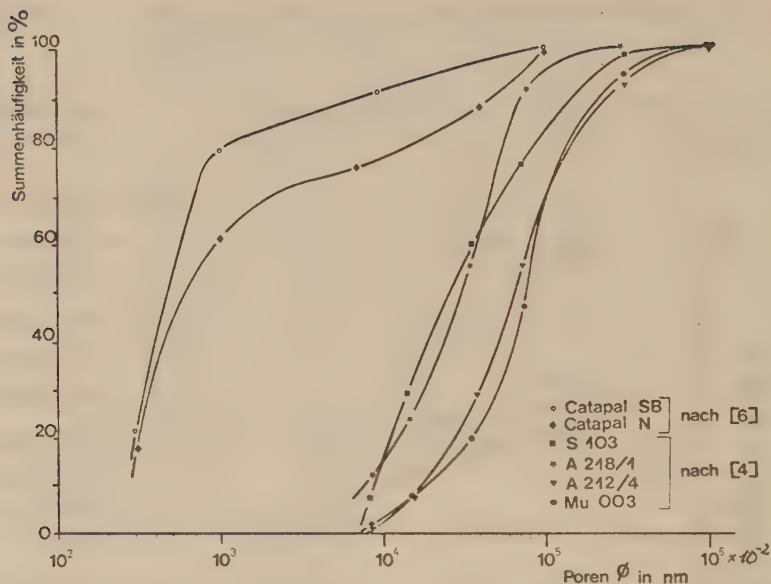


Bild 4 Porengrößenverteilung verschiedener Katalysatorwerkstoffe

In einer Werksschrift von Du Pont über ihre Wabenkeramik "Torvex" [5] sind auch Angaben über Wärmedehnung, Wärmeleitfähigkeit, Porosität und Wärmestrahlung enthalten, wobei diese Angaben nicht direkt mit den von [4] vergleichbar sind, wie die Dichteangaben zeigen, (Tab. 2).

Extreme Materialwerte werden mit dem von der Continental Oil angebotenen Catapal SB, Catapal N und Dispal M [6] vor allem hinsichtlich Porosität und Dichte erreicht.

Die Werte dieser  $\alpha$ -Tonerden sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2 Physikalische Daten von "Torvex"-Waben-  
keramiken [5]

| Material<br>Zusammensetzung                 | Tonerde                            | Mullit    |
|---------------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| $\alpha$ -Tonerde                           | 96 %                               | 15 %      |
| Mullit                                      | 1 %                                | 55 %      |
| MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Spinell | 3 %                                | -         |
| SiO <sub>2</sub>                            | -                                  | 30 %      |
| Temperaturfestigkeit                        | 1500 °C                            | 1350 °C   |
| Dichte kg/dm <sup>3</sup>                   | 0,16-0,54                          | 0,32-0,56 |
| Bohrungsdurchmesser                         | 3,2-19,1 mm                        |           |
| Wärmeausdehnung                             | 0,5·10 <sup>-5</sup> cm/K          |           |
| Wärmeleitfähigkeit<br>bei 800 °C            | 0,235·10 <sup>-3</sup> W/m K       |           |
| Wanddicke                                   | 0,8 - 1,3 mm                       |           |
| freier Querschnitt                          | 60 - 80 %                          |           |
| Oberfläche m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>   | 1260 - 200                         |           |
| Porosität                                   | 14 - 26 % (Sondersorte<br>45 %)    |           |
| Strahlungszahl in<br>den Bohrungen          | entsprechend schwarzer<br>Strahler |           |

Tabelle 3 Physikalische Daten von Tonerden [6]

| Bezeichnung                  | Catapal SB               | Catapal N               | Dispal M                |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Oberfläche m <sup>2</sup> /g | 250                      | 180                     | 320                     |
| Porenvolumen                 |                          |                         |                         |
| 0 - 1000 nm                  | 0,49 cm <sup>3</sup> /g  | 0,36 cm <sup>3</sup> /g |                         |
| 0 - 100 000 nm               | 0,53 cm <sup>3</sup> /g  | 0,51 cm <sup>3</sup> /g |                         |
| Korngrößenverteilung         | 48 % 45 µm<br>11 % 90 µm | 85 % 1000 µm            | 3 % 90 µm<br>85 % 45 µm |

Die Firma Corning [7] stellt ihre Wabenkeramiken vorwiegend aus Cordiarit (Eisen-2-oxid-Aluminium-Silikat-oxid System) her.

Eigene Entwicklungen gehen von  $\alpha$ -Tonerde-Magnesium-oxid (Dynatherm)\*-Gemischen aus, wobei bei höheren Brenntemperaturen zunächst eine teilweise und schließlich vollständige Spinellbildung eintritt.

Bild 5 zeigt die Auswertung der Röntgendiagramme verschieden hoch gebrannter Aluminium-Magnesiumoxid-Gemische mit 74 %  $\alpha$ -Tonerde und 26 % MgO. Die Korngrößen der beiden Komponenten sind bei diesen Gemischen so gewählt worden, daß keine plötzliche und vollständige Spinellbildung eintritt. Dieses wurde dadurch erreicht, daß für die  $\alpha$ -Tonerde eine relativ feine Körnung und für das MgO (Dynatherm) eine gröbere Körnung eingesetzt wurde.

Bild 6 zeigt die Korngrößenverteilung der eingesetzten Stoffe.

Die Spinellbildung geht dabei unter Volumenzunahme der Lochsteinplatte vor sich. Diese Volumenzunahme verschwindet bei weiterem Ansteigen der Brenntemperatur in einem engen Temperaturbereich von ca. 50 °C unter Steigerung der Festigkeit der Lochsteinplatte. Bei weiterer Steigerung der Brenntemperatur verschwindet die Porosität, wobei die Festigkeit weiter langsam ansteigt und eine stärkere Schwindung einsetzt, bis bei ca. 1700 °C bei dieser Zusammensetzung der Körper "dichtgebrannt" ist.

Die Festigkeitsanalysen von 3 Lochsteinplatten, die in dem erwähnten Temperaturbereich gebrannt worden sind, zeigen die Bilder 7 bis 9. Zur besseren Analyse der Fe-

---

\* Dynatherm ist der Handelsname für MgO, welches aus einer Schmelze gewonnen wird.

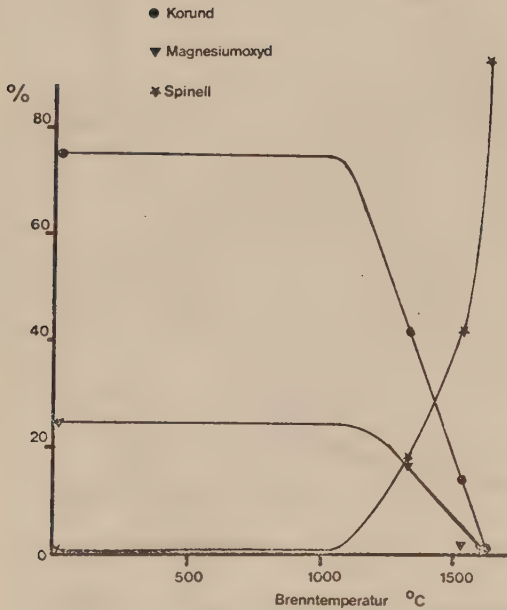


Bild 5 Auswertung von Röntgendiagrammen verschieden hoch gebrannter  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -Gemische (74/26) [ 8 ]

stigkeitsverteilung über die Lochsteinplatte wurden aus dieser in gleichmäßigen Abständen Probewürfel von 10 x 10 x 10 mm gewonnen und analysiert [ 9 ] .

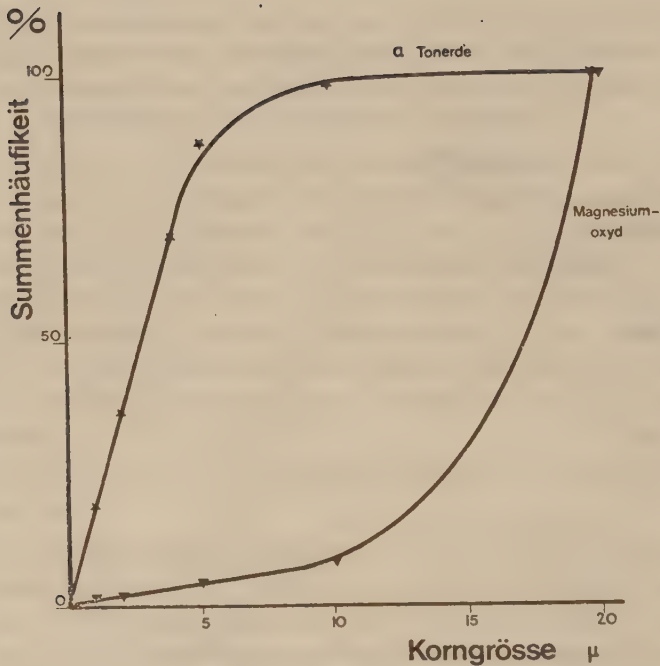


Bild 6 Korngrößenverteilung der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und MgO-Rohstoffe zur Herstellung von den in Bild 7 analysierten Lochsteinplattenmassen

Bild 7 zeigt eine Lochsteinplatte, die bei einer Brenntemperatur von 1510 °C gerade das maximale Wachstum von 10 % der Preßmaße erreicht hat.

Eine nur geringfügige Brenntemperaturerhöhung auf 1530 °C bzw. 1560 °C bei ebenfalls 2,5 Stunden Haltezeit bewirkt einen beginnenden Schwindungsprozeß bei gleichzeitiger erheblicher Festigkeitserhöhung, wie die Bilder 8 und 9 zeigen.

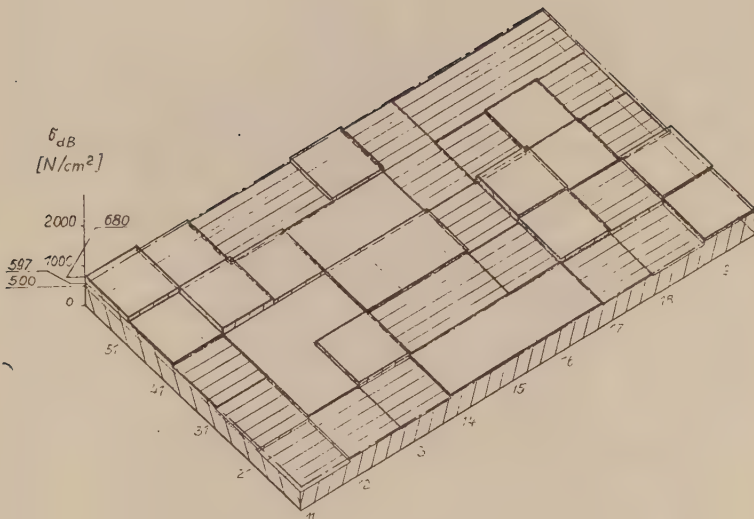


Bild 7 Druckfestigkeitsanalyse einer Lochsteinplattenmasse (74/26) bei einer Brenntemperatur bei 1510 °C (2,5 h) [9]

Dabei wirken sich auch Temperaturunterschiede in der Plattenebene, wie sie beim Brennprozeß in Kammeröfen entstehen, entsprechend stark aus, wie die großen Schwankungen der Festigkeitswerte in der Plattenebene zeigen.

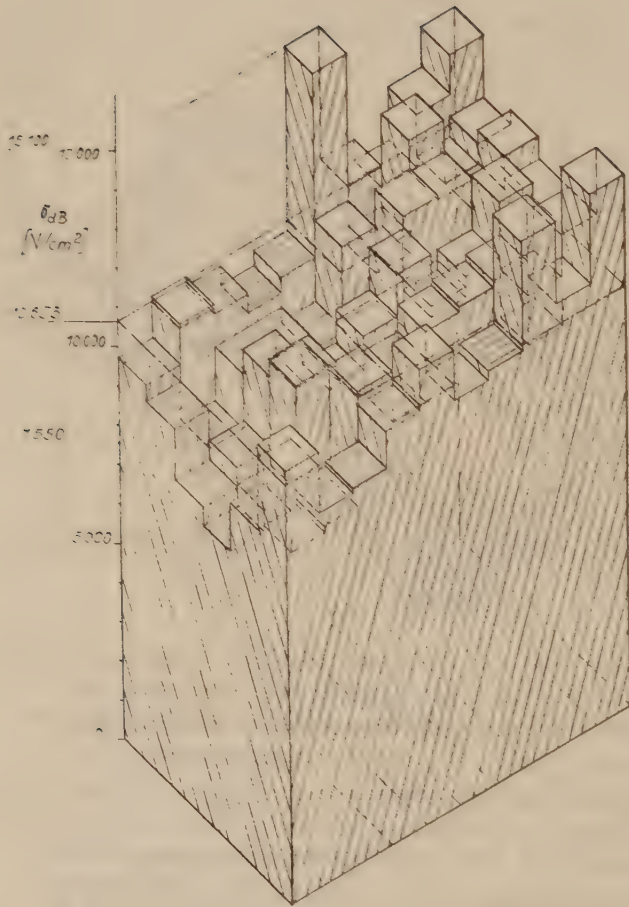


Bild 8 wie Bild 7, jedoch Brenntemperatur  $1530^\circ\text{C}$   
(2,5 h) [9]

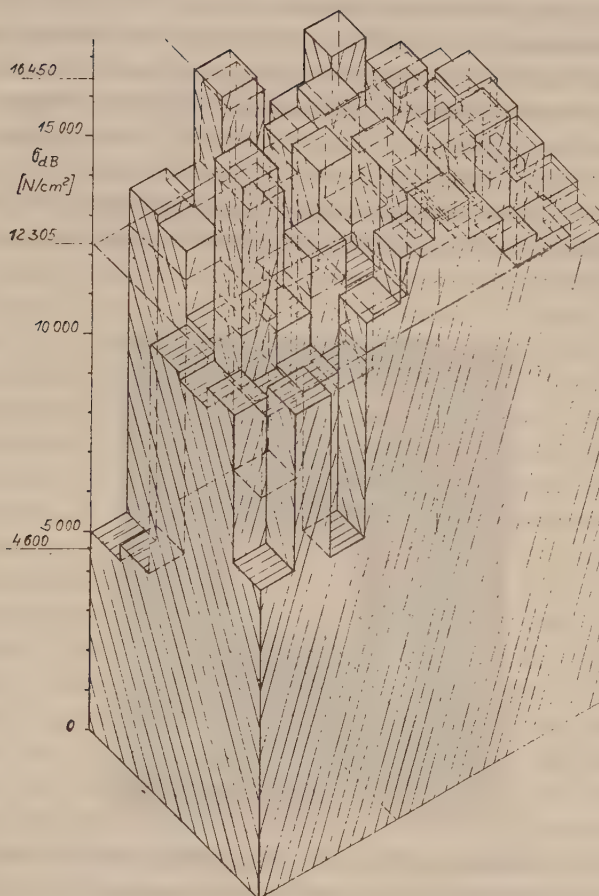


Bild 9 wie Bild 7, jedoch Brenntemperatur 1560 °C  
(2,5 h) [9]

## 1.2 Die Lochsteinplatte als Strahlungselement

Die geometrische Form einer Lochsteinplatte wurde erstmals von Schwank [10] vorgeschlagen. Schwank entwickelte eine keramische hochporöse Platte mit einer Vielzahl kleiner Bohrungen, die es ermöglichte, bei der Gasverbrennung die auf der Oberfläche des Steines in Abstrahlungsrichtung brennende Flamme thermisch von der Gas-Luft-Mischkammer zu trennen, so daß ein Zurückschlagen der Flamme wirksam verhindert wird. Diese Funktion geht bei einer Reaktion in den Bohrungen, wie sie bei eigenen Entwicklungen durch Katalysatorbeschichtung der Lochsteinplatte angestrebt wurde (siehe Bild 10), verloren.



Bild 10 Lochsteinplatte als Strahlungselement bei der flammlos-katalytischen Hochtemperaturverbrennung entsprechend [2]

Deshalb besteht die Platte von Schwank aus einer katalytisch inaktiven Masse mit besonders hoher Porosität und kleinen Bohrungsdurchmesser. An die Temperaturfestigkeit des Materials werden bei der Verwendung als Strahlungselement keine hohen Anforderungen gestellt, da die Platte durch das von der Rückseite durch die Bohrungen strömende Gas-Luft-Gemisch gekühlt wird und die Oberflächenflamme  $1000^{\circ}\text{C}$  nur in seltenen Fällen überschreitet.

In [11] bis [13] sind ähnliche Lösungen wie in [10] aus jüngeren Literaturstellen aufgeführt. Helkenberg [11] z.B. beansprucht in seinem Patent einen Keramiklochstein hoher Porosität. Keith und Mooney [12] beschreiben in einem Patent der Firma Engelhard die Einsatzmöglichkeit von geschichteten Wabenkeramiken als Strahlungsheizkörper, wobei sie auch die Möglichkeit einer Edelmetallkatalysatorbeschichtung auf dem Strahlungsheizer mit einschließen. Milligan [13] verwendet einen Brennerstein, bei dem die Bohrungen in Rinnen enden, so daß eine geriffelte und damit vergrößerte Oberfläche des Steines entsteht.

Eigene Entwicklungen hinsichtlich der flammlosen Verbrennung in Strahlungsheizern zielten ausschließlich auf eine Verbrennung nicht auf, sondern in den Keramikkörpern hin. Unter Einbeziehung der Bohrungsoberfläche und mit auf diesen Oberflächen aufgebrachten Katalysatoren für den Verbrennungsprozeß wird nämlich eine hohe spezifische Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen von bis zu  $50 \text{ [W/cm}^3 \text{ Lochsteinplatte]}$  in Form eines flammlosen katalytischen Hochtemperaturbrenners entsprechend [2] erreicht. Diese hohe Wärmebelastung, die auch ohne Vorwärmung der Komponenten erreicht wird, erhöht natürlich die Mate-

rialbelastung gegenüber derjenigen Belastung, denen die Platten in den beschriebenen Gasbrennern ausgesetzt sind, so daß Brennersteine, die in Gasstrahlungsbrennern eingebaut werden, für den hier diskutierten Anwendungsfall nicht geeignet sind.

Spezielle Materialentwicklungen dazu wurden in Zusammenarbeit mit dem KPW-Werk der Siemens AG durchgeführt.

Bei Temperaturen oberhalb von 950 °C findet in den Bohrungen der Lochsteinplatte auch ohne Katalysatorbeschichtung eine flammlose Hochtemperaturverbrennung statt. Dadurch war es möglich, zweistufige Brenner zu bauen, die in einer katalytischen ersten Stufe aus Kohlenwasserstoffen durch Teilverbrennung mit Luft ein heißes brennbares Gas entwickeln, welches in einer nichtkatalytischen zweiten Stufe unter Zugabe weiterer Verbrennungsluft verbrannte. In dieser zweiten Stufe konnten bereits ohne Vorwärmung der Komponenten Plattentemperaturen von ca. 2000 °C erreicht werden.

### 1.3 Eigene Entwicklungen an der Lochsteinplatte als verfahrenstechnisches Element in der Trenntechnik

Für die Verwendung der Lochsteinplatte als Kolonnenboden ist eine möglichst hohe Porosität zweckmäßig. Die hohe Porosität erhöht die Kontaktfläche in der Lochsteinplatte durch einen erhöhten Antransport von Flüssigkeit an die Bohrungsoberfläche.

Die Forderung nach großer Porosität deckt sich mit der Forderung, die bei den Strahlungsbrennerplatten wegen einer möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit gegeben ist. Bei der Herstellung von Lochsteinplatten als Kolonnenboden konnte somit auf Materialzusammensetzungen zurückgegriffen werden, die speziell für Strahlungsbrennerlochplatten entwickelt wurden. Eine geeignete Zusammensetzung dafür ist Hapon S\*, welches neben den üblichen keramischen Komponenten Ton (Aluminiumsilikat) und Speckstein (Magnesiumsilikat) als weiteres Silikat Kieselgur enthält und dem zur Erzielung einer hohen Porosität zusätzliche Ausbrandstoffe wie Holzmehl und Stärke vor dem Brand zugemischt worden sind.

Bild 11 zeigt eine Anordnung, wie solche Lochsteinplatten in Absorptionskolonnen in Gleichstromschaltung hintereinander geschaltet werden können. Bild 12 und Bild 13 zeigen die Anordnung von Lochsteinplatten in Gegenstromschaltung. Durch die Verwendung der Lochsteinplatte anstelle eines "Ablaufbehälters" war es schließlich möglich, den Bodenabstand in der Kolonne bei Gegenstromschaltung weiter zu verringern, da die Ablauf-Lochsteinplatte durch die Kapillarwirkung in den Bohrungen eine Gassperre bildet und somit der Ablaufendbehälter entfallen kann.

---

\* Hersteller Stemag, Lauf

Zusammenfassend kann über die Materialprobleme der Lochsteinplatte gesagt werden, daß ihr Einsatz in der Trenntechnik unter Verwendung bekannter Materialkombinationen möglich ist. Die Verwendung der Lochsteinplatte als Katalysatorträger aber auch als Hochtemperaturoelement in der flammlosen Hochtemperaturverbrennung erforderte eine umfangreiche materialmäßige Entwicklung, die auch jetzt noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann. Zu Beginn des Entwicklungszeitraumes (1968) lagen nur wenige Literaturwerte von vergleichbaren Entwicklungen vor (Wabenkeramik).

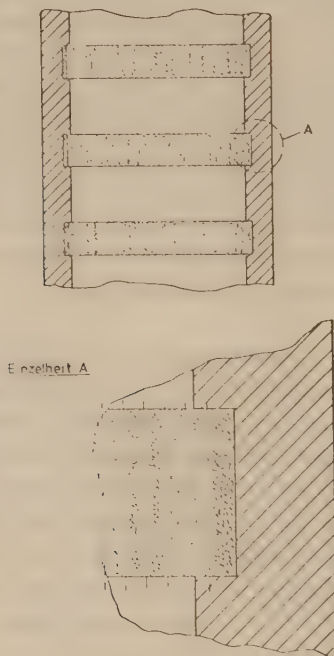
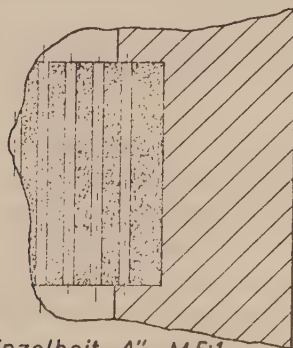
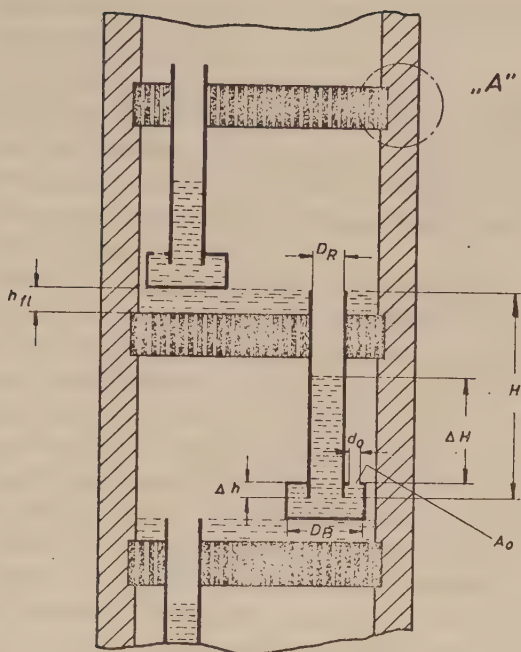


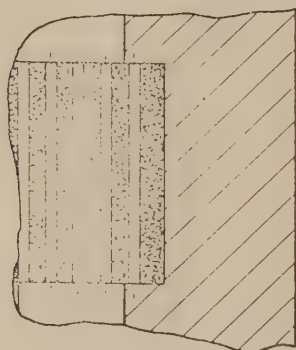
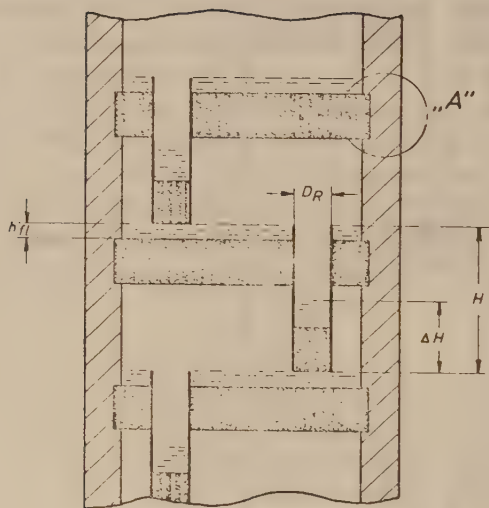
Bild 11

Gleichstromschaltung der Lochsteinplatte bei der Gaswäsche



Einzelheit „A“ M.5:1

Bild 12 Gegenstromschaltung der Lochsteinplatte  
mit Ablaufendbehältern



Einzelheit „A“ M. 5:1

Bild 13 Gegenstromschaltung der Lochsteinplatte  
mit einer Lochsteinplatte als Gassperre

#### 1.4 Eigene Entwicklungen an der Lochsteinplatte als Katalysatorträger

Durch Tränken einer Lochsteinplatte aus reiner  $\alpha$ -Tonerde (Verunreinigungen  $< 0,5\%$ ) mit Hexachlorplatinssäure und anschließendem thermischen Zersetzen kann ein katalytisch aktiver Körper gewonnen werden, der z.B. in einer flammlos katalytischen Hochtemperaturverbrennung eingesetzt werden kann.

Bei Erhitzen dieses Körpers über die Ansprangtemperatur (ca.  $200^{\circ}\text{C}$ ) und Zufuhr eines Brennstoff-Luft-Gemisches wird die Arbeitsweise einer solchen katalytischen Lochsteinplatte sichtbar durch Strahlung der Bohrungsflächen (siehe Bild 10), am deutlichsten bei direktem Hineinschauen in Richtung der Bohrungen.

Bei Anordnung wie in Bild 10, bei der die Platte von beiden Seiten gekühlt wird durch Abstrahlung und Kühlung durch Einspeisung eines kalten Brennstoff-Luft-Gemisches, sind noch weitere Effekte erkennbar:

- die heißeste Seite der Lochsteinplatte ist auf der Rückseite, also in der Einlaufzone des Brennstoff-Luft-Gemisches,
  - der Übergang von dieser heißen Zone auf der Rückseite in eine kältere Zone in der Bohrung ist relativ plötzlich und
  - die Temperatur über der Steinfläche ist nahezu konstant.
- Daraus ist der besondere Charakter der Einlaufzone und die im Vergleich zur Schüttung mögliche hohe Wärmeleitung der Lochsteinplatte zu erkennen.

Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  statt Luft als Vergasungsmittel werden von einem Platinkatalysator kaum katalysiert. Um gemischt exotherm und endotherm verlaufende Benzinvergasungsreaktionen, wie sie im später im Abschnitt 5 genauer beschriebenen Spaltvergaser stattfinden, katalysieren zu können, mußte deshalb ein neuer Katalysator gesucht werden.

Ein Ausgangspunkt zur Entwicklung eines solchen Katalysators war das Zusammenwirken von Lanthan mit herkömmlichen Katalysatoren. So wird z.B. dem trägerlosen Lanthankobaltit ( $\text{LaCoO}_3$ ) eine katalytische Wirkung bei der Nachverbrennung von Motorabgas zugeschrieben [14] .

Wird Lanthannitrat und Kobaltnitrat in einer entsprechend  $\text{LaCoO}_3$  stöchiometrischen Konzentration auf einen  $\alpha$  -Tonerdeträger aufgebracht, so entsteht nach Trocknen und Calzinieren ein katalytischer Körper, der kurzzeitig solche gemischt exotherm und endotherm verlaufende Benzinvergasungsreaktionen katalysiert. Die Lebensdauer beträgt bei Benzinvergasungsreaktionen von 700 - 800 °C allerdings dabei nur Minuten. Bei Untersuchungen der katalytisch inaktiv gewordenen Lochsteinplatten kann röntgenographisch eine erhebliche Anreicherung von Kobaltoxid auf der kälteren Seite und von Lanthanoxid auf der heißeren Seite der Lochsteinplatte festgestellt werden.

Die Zugabe von Uransalzen bei der Tränkung der Lochsteinplatte verhindert maßgeblich diese Diffusion und führte zu einem besseren Ansprungsverhalten bzw. zu einer niedrigeren Anspringtemperatur und zu einer Lebensdauererhöhung in die Größenordnung von Stunden. Die Zugabe von Nickel verbesserte die katalytischen Eigenschaften bei endothermen Reaktionen und die Lebensdauer. Magnesiumsalzzugabe ergab ebenfalls eine Erhöhung der Stabilität des Katalysators. Von ausschlaggebender Bedeutung stellte sich die Höhe des Lanthananteils heraus, der überstöchiometrisch gegenüber der sich aus der Zusammensetzung  $\text{LaCoO}_3$  ergebenden Anteile sein muß.

Eine Serie von weiteren Dotierungen ergab keine Verbesserungen des Katalysators bis überraschenderweise

die gleichzeitige Zugabe mehrerer Komponenten, die einzeln negativ auf die katalytische Aktivität wirken, eine wesentliche Verbesserung des Katalysators bewirkte. Als eine solche Kombination stellte sich Cer + Thorium heraus.

Dieses Vielkomponentensystem reagiert hinsichtlich der katalytischen Aktivität auch besonders stark auf Veränderung in der Porosität und Zusammensetzung des Lochsteinplattenträgers, da durch Reaktionen des Katalysators mit dem Träger erhebliche Unterschiede im katalytischen und im Festigkeitsverhalten auftreten können, wie in Kapitel 1.4 noch gezeigt werden wird. Neben reinen  $\alpha$ -Tonerdeträgern wurden vor allem Träger mit steigendem Magnesiumoxidgehalt untersucht. Dabei ergeben sich relativ schmale Zusammensetzungsbereiche, die die Bildung eines katalytisch sehr aktiven Körpers ermöglichen, während die Zwischenbereiche zu katalytisch weniger wirksamen Körpern führen.

Es konnten drei optimale Bereiche festgestellt werden, die mit einer Toleranz von maximal  $\pm 2$  % gelten:

1. ca. 74 %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca. 26 % MgO (Sorte AC)
2. ca. 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca. 15 % MgO (Sorte f )
3. ca. 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sorte E )

Bild 14 zeigt Dauerversuche mit den Sorten AC und E.

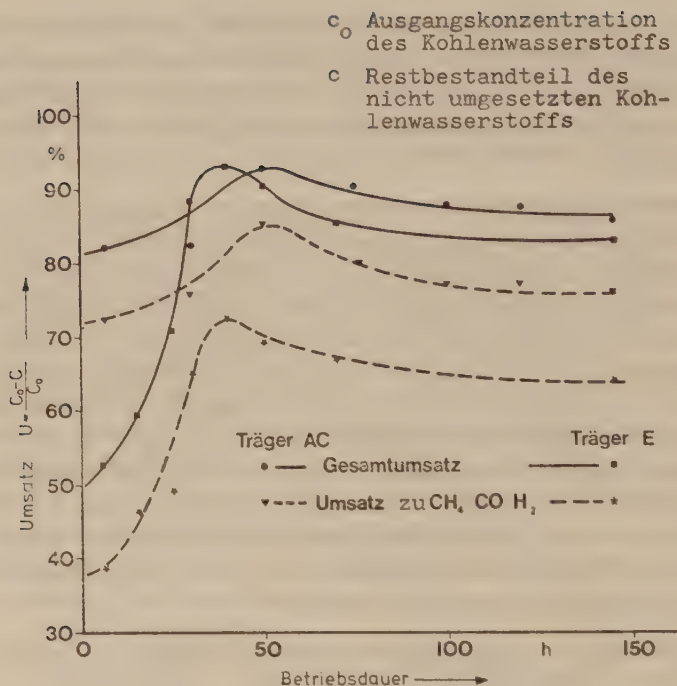


Bild 14 Einfluß des Trägermaterials auf die katalytische Daueraktivität (Umsatz) von 3 hintereinandergeschalteten Lochsteinplatten entspr. Bild 1 und Bild 8 bei Umsatz von 2 l/h straight-run-Benzin der mittleren Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  mit Luft und  $\text{CO}_2$  am Beispiel eines Trägers AC (74 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und 26 %  $\text{MgO}$ ) und reinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (>99,5 %) (Träger E) (Brenntemperatur 1500 °C 2,5 h).

Der starke Einfluß des Trägermaterials ergibt sich auch daraus, daß der Träger und die Tränksubstanzen nicht nur nebeneinander vorliegen, sondern auch Verbindungen eingehen, die spinellartigen Charakter haben. Dieses röntgenographisch erzielte Ergebnis kann auch aus den Bildern 15 und 16 entnommen werden.

In Bild 15 ist ein Ausschnitt des Trägers ohne Katalysator in 5000-facher Vergrößerung [15] dargestellt. Deutlich sind einige Kristallspitzen zu erkennen.



Bild 15 Vergrößerter Ausschnitt einer Lochsteinplatte ohne Katalysator, Vergrößerung: 1 : 5000 [15]

Bild 16 zeigt einen Ausschnitt aus der gleichen Lochsteinplattenserie mit Katalysatortränkung. Die in dem Bild 15 erkennbaren Kristallspitzen sind nicht nur mit Katalysator überschichtet, sondern direkt abgebaut, was auf eine Reaktion zwischen Katalysator und Träger schließen läßt. Dieser Prozeß der Spinellbildung

zwischen Katalysator und dem Träger ist am deutlichsten bei der Sorte E zu beobachten, wo er unter Volumenzunahme verläuft. Es entsteht bei Temperaturen oberhalb von  $650^{\circ}\text{C}$  aus dem aufgetränkten Katalysator und dem reinen  $\alpha$ -Tonerdeträger ein spinellhaltiger katalytisch aktiver Körper mit höherer Festigkeit als der verwendete Träger mit einer Volumenzunahme von bis zu 10 %, [16] .

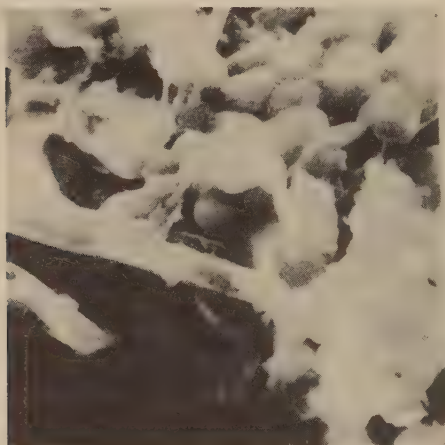


Bild 16 Vergrößerter Ausschnitt einer Lochsteinplatte mit Katalysator, Vergrößerung: 1 : 5000 [15]

Die deutlich höhere Aktivität der Sorte AC gegenüber der Sorte E bewirkte zunächst die generelle Verwendung dieser Sorte (siehe auch Bild 67 bis Bild 71). Bei Einsatz in Spaltvergaseranlagen stellte sich jedoch heraus, daß die Sorte AC durch weitere Multi-Spinellbildungen

mit den Katalysatorkomponenten, deren Umwandlungstemperaturen in der Gegend der Reaktionstemperatur (700 °C) lagen, während des Betriebes an Festigkeit einbüßt, bis die Lochsteinplatte schließlich zerfiel. Solche Festigkeitsverminderungen sind bei der Sorte E nicht beobachtet worden. Untersuchungen mit reinem MgO stehen noch aus.

## 2. Beschreibung der Transportvorgänge in der Lochsteinplatte

### 2.1 Allgemeine Beschreibung der Transportströme durch Differentialgleichungen

Die Bilanz einer beliebigen Transportkomponente in einer einzigen homogenen Phase einschließlich der Übergänge an den Phasengrenzen (wie sie z.B. auch bei heterogenen Reaktionen auftreten) kann nach [38] in folgender Gleichung geschrieben werden:

$$\frac{\partial \varphi_M}{\partial t} + \nabla j_M - r_M = 0 \quad (1)$$

wobei für  $j_M$ ,  $\varphi_M$  und  $r_M$  die jeweiligen Größen des Massen-, Enthalpie- und Impulstransportes eingesetzt werden können (siehe [17]).

Zur Vereinfachung der Lösung dieser Dgl. werden oft zwei Richtungen vernachlässigt, so daß für den Stofftransport als eindimensionale Beschreibung das erste Ficksche Gesetz mit

$$j_{ni} = - D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2)$$

für den Energietransport als eindimensionale Beschreibung das Fouriersche Gesetz mit

$$j_Q = - \lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

und für den Impulstransport als eindimensionale Beschreibung das Newtonsche Gesetz

$$j_J = - \eta \cdot \frac{du}{dx} \quad (4)$$

erhalten wird, wobei als Transportkoeffizienten

$D_i$ : Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2/\text{s}$

$\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit in  $\text{W/m K}$

$\eta$ : dynamische Zähigkeit in  $\text{g s/m}^2$

$\gamma$ : kinematische Zähigkeit in  $\text{m}^2/\text{s}$

eingesetzt werden.

Für die Bohrungen der Lochsteinplatten sind, wie auch in Kapitel 4.1 gezeigt wird, Ansätze notwendig, die Gradienten in radialer und axialer Richtung enthalten. Vereinfachend kann dabei für die Lochsteinplatte genommen werden, daß wegen des kleinen Durchmessers der Bohrungen axiale Rückvermischungen unberücksichtigt bleiben können.

Für diesen Fall werden für den Komponententransport (siehe auch Kapitel 4.2) radiale und axiale Komponenten berücksichtigt und unter der Voraussetzung vereinfachender Randbedingungen (siehe ebenfalls Kapitel 4.2) angesetzt:

$$j_{nr} = -D \frac{\partial c_K}{\partial r} \quad (50)$$

$$\text{und} \quad j_{nx} = c_K \cdot u \quad (51)$$

Entsprechend wird auch für den Wärme- und Impulstransport verfahren, wobei der Einfluß der Konvektion beim Wärmetransport und die höhere Dimension der Beschreibung des Impulstransportes mit berücksichtigt werden muß [39, 40, 41].

Durch Vereinfachung und Linearisierung der Randbedingungen sowie durch Vernachlässigung von einzelnen Transportkomponenten lassen sich somit Lösungen der so vereinfachten Dgln. ermitteln, die jedoch je nach Art und Umfang der Vereinfachungen den Gültigkeitsbereich der Lösungen stark einengen. In vielen Fällen empfiehlt es sich deshalb, durch Messungen empirische Lösungen oder

Korrekturfaktoren zu ermitteln, die auf den speziellen Anwendungsfall besser zugeschnitten sind. Auf diesem Wege werden im Rahmen dieser Arbeit relativ einfache Beziehungen für Impuls- und Wärmeströme in den Bohrungen der Lochsteinplatte gewonnen. Für den Umsatz bei der heterogenen Katalyse der Benzinzerlegungsreaktion beschreibt eine deduktiv durch Lösung der Dgl. gewonnene Beziehung den diffusionsgehemmten Bereich der Reaktion mit relativ guter Näherung.

## 2.2 Berechnung des Druckverlustes der trockenen Lochsteinplatte

Für die Strömungsverhältnisse der trockenen Lochsteinplatte sind drei Fälle zu unterscheiden:

- laminare Anströmung und laminare Strömung in den Bohrungen
- turbulente Anströmung und laminare Strömung in den Bohrungen
- turbulente Anströmung und turbulente Strömung in den Bohrungen.

Den ersten und dritten Fall untersucht Scholz in [18]. Scholz behandelt den Rohreinlauf als kontinuierlichen Übergang nach Schlichting [19] über einen Zwischenbereich in eine ausgebildete Strömung. Bild 17 zeigt die Strömungszonen nach Scholz.

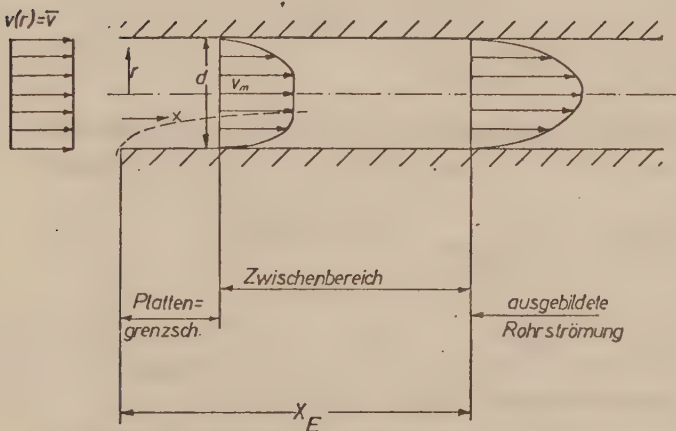


Bild 17 Druckabfall im Rohreinlauf [18]

Für das laminar angeströmte Rohr mit laminarer Strömung in dem Rohr wird von Scholz folgende Beziehung angegeben:

Für die Grenzschriftströmung

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 \cdot 13,84 \left( \frac{x}{d} \frac{1}{Re_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\text{für } \frac{x}{d} < 0,002 \cdot Re_d$$

für den Zwischenbereich

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 (38,92 + 25,08 \frac{\xi_L - 0,04}{\xi_L + 0,04}) \cdot \xi_L^{\left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\xi_L^{-0,047}}{\xi_L + 0,047} \right)} \quad (6)$$

und für die ausgebildete Rohrströmung die bekannte Beziehung

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 \cdot 64 \cdot \frac{x}{d} \cdot \frac{1}{Re_d}$$

$$\text{für } \frac{x}{d} > 0,2 Re_d \quad (7)$$

Für das turbulent angeströmte Rohr mit turbulenter Strömung in dem Rohr wird nach Scholz die Beziehung angegeben:

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 0,37 \left( \frac{x}{d} \frac{1}{\sqrt[4]{Re_d}} \right)^{\frac{4}{5}} \quad (8)$$

$$\text{für } \frac{x}{d} < 2 \sqrt[4]{Re_d}$$

für den Zwischenbereich

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 (0,343 - 0,027 \frac{\xi_t^{-10}}{\xi_t + 10}) \cdot \xi_t^{\left( \frac{9}{10} + \frac{1}{10} \frac{\xi_t^{-2}}{\xi_t + 2} \right)} \quad (9)$$

$$\text{für } \frac{x}{d} \text{ beliebig}$$

und für die ausgebildete Rohrströmung \*

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 0,316 \left( \frac{x}{d} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{Re}} \right) \quad (10)$$

$$\frac{x}{d} > 2 \sqrt[4]{Re_d}$$

Durch den geringen Bohrungsdurchmesser der Lochsteinplatten ergibt sich in vielen Anwendungsfällen (Spaltvergaser) eine Reynoldzahl in den Bohrungen von weniger als 2300. Dadurch erfolgt in den Bohrungen ein Umschlag der Strömung von turbulenter Einlaufströmung über eine Übergangszone in eine laminare Strömung. Für diesen Fall hat Scholz [18] keine Lösung angegeben.

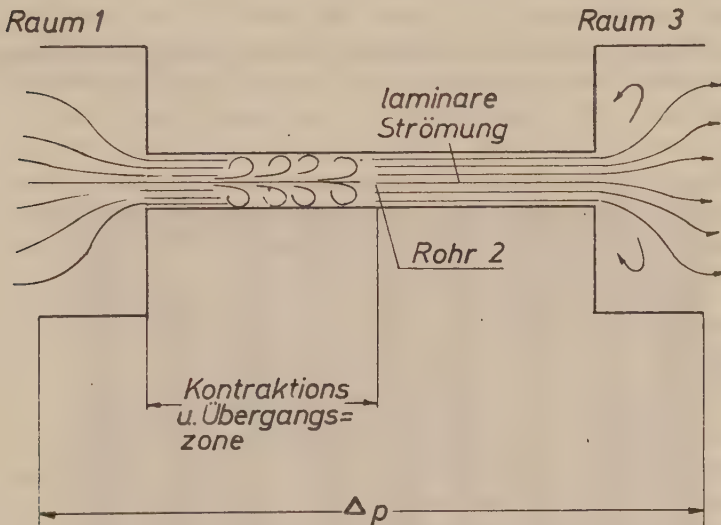


Bild 18 Darstellung der Strömung in einer Einzelbohrung der Lochsteinplatte bei Umschlag der turbulenten in eine laminare Strömung in der Bohrung

\* (Die angegebenen Beziehungen wurden in veränderter Form gegenüber der Tabelle 2 von Scholz [18] wiedergegeben, da sie entsprechend seinem Text berichtigt wurden).

Bild 18 zeigt schematisch diese Strömungsverhältnisse in einer Einzelbohrung der Lochsteinplatte.

Für die Angabe einer Beziehung für diesen Fall ist es wesentlich, ob der Übergang der turbulenten Strömung entsprechend dem Prandtl- v. Karmannschen Gesetz [20] in die laminare Strömung entsprechend dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz [21] plötzlich oder entsprechend der Messungen von Stanton und Pannel [22] allmählich erfolgt.

Frie [23] untersucht die Übergangsströmung im glatten Rohr und entwickelt eine Theorie der gestörten Rohrströmung für einen allmählichen Übergang der turbulenten in eine laminare Strömung.

Diese Beziehungen ( [19] bis [24] und (5) bis (10) ), die alle drei in den Bohrungen der Lochsteinplatte vorkommenden Strömungsverhältnisse beschreiben, berücksichtigen nicht die Wandrauigkeit. Der Einfluß der Wandrauigkeit ist bei der Strömung in den Bohrungen der Lochsteinplatte nicht zu vernachlässigen, da der poröse Sinterkörper erhebliche Wandrauigkeiten ( $\frac{k_H}{d}$ -Verhältnisse \*) bei kleinen Bohrungsdurchmessern besitzt. Sie tritt in zwei Formen auf:

- Wandrauigkeit über die ganze Länge der Bohrung im Bereich von 5 bis 65  $\mu$  m (siehe Bild 19)
- Einzelerhebungen in Form aufgewachsener Kristallspitzen und aufgesinterter Krümel, die während des Preßvorganges beim Herausziehen der Nadeln in die Bohrungen gelangen und beim Brennen ansintern im Bereich von 0,02 bis 0,7 mm (siehe Bild 20).

---

\*  $\frac{k_H}{d}$  -Verhältnis ist das Verhältnis der Rauhtiefe  $k_H$  in mm zum Durchmesser des Strömungsrohres (Lochsteinbohrung) in mm

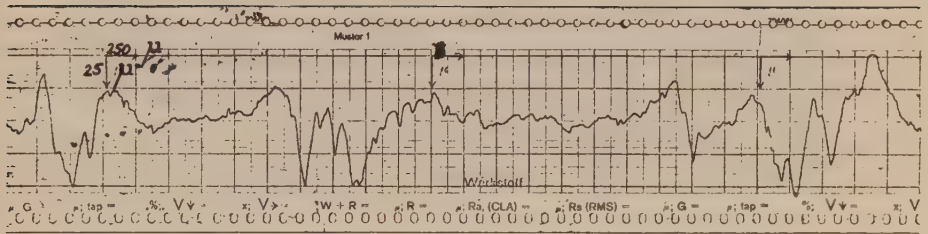


Bild 19 Wandrauhigkeitsdiagramm einer Bohrung einer Lochsteinplatte



Bild 20 Fotogr. Aufnahme der Einzelerhebungen der Bohrungen einer Lochsteinplatte unter dem Mikroskop, Vergrößerung, ca. 10 : 1

Die Wandrauigkeit wirkt sich entsprechend der bekannten Beziehungen, wie z.B. von Colebrook [24] und Nikuradse [25], je nach relativer Rohrrauigkeit und Reynoldszahl aus. Die Einzelerhebungen bilden Einzelwiderstände, die vergleichbar sind mit den Turbulenzeinlagen und wie sie Kays [26] beschreibt, wirken.

Es ist deshalb zu erwarten, daß sich die Rohrreibungszahl nicht nur in dem absoluten Betrag, sondern auch in ihrer Charakteristik in den einzelnen Strömungsbereichen ( $\lambda = f(Re)$ ) ändert.

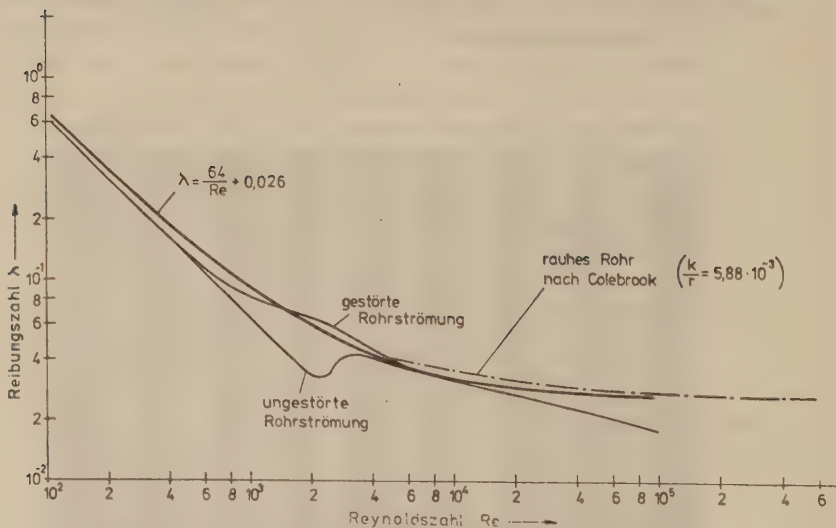


Bild 21 Darstellung der Reibungszahl  $\lambda$ , unter besonderer Berücksichtigung des Übergangsgebietes [23]

Es wurde deshalb nach einer Beziehung gesucht, die für Rohre großer relativer Wandrauigkeit und Strömungen im Übergangsbereich eine gute Näherung darstellt. In Bild 21 sind die sich aus den Beziehungen für das laminar und turbulent durchströmte Rohr (ungestörte Rohrströmung), die sich aus der Beziehung von Frie [23] (gestörte Rohrströmung), die sich aus der transzendenten Beziehung von Colebrook ergebenden Werte für eine geringe Rohrrauigkeit und eine Näherung  $\lambda = \frac{64}{Re} + 0,026$ , die Frie [27] für Optimierungen bei Übergangsströmungen verwendete, entstehenden Werte eingezeichnet.

Das Bild zeigt eine relativ gute Übereinstimmung des Verlaufes der Kurven, die sich aus der Beziehung von Colebrook und der, die sich aus der Beziehung  $\lambda = \frac{64}{Re} + 0,026$  ergeben. Bei größeren Wandrauigkeiten scheint es deshalb nicht unwahrscheinlich, daß durch Einführung eines variablen Summanden  $a$  entsprechend der sich aus Messungen ergebenden Werte für verschiedene Wandrauigkeiten die Strömung des rauhen Rohres charakterisiert werden kann durch die Beziehung  $\lambda = \frac{64}{Re} + a$ .

Für den Gesamtdruckverlust der Lochsteinplatte sind außer der Reibung in den Bohrungen auch der Eintritts- und Austrittsdruckverlust maßgebend.

Der Gesamtdruckverlust der Strömung bei Durchtritt durch die Lochsteinplatte setzt sich dann zusammen:

$$\Delta p_{\text{ges}} = \Delta p_{\text{Eintr.}} + \Delta p_{\text{Bohr.}} + \Delta p_{\text{Austr.}} \quad (11)$$

$$\text{mit } \Delta p_{\text{Eintr.}} = \frac{\zeta}{2} (u_B^2 - u_K^2) + \frac{\rho}{2} u_B^2 \cdot \zeta_E \quad (12)$$

Bernoullischer  
Druckverlust

Stoßverlust bei  
Eintritt der Strömung  
in die Röhren  
[23]

$$\Delta p_{\text{Bohr.}} = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{2} u_B^2 \left( \frac{64}{\text{Re}} + a \right) \quad (13)$$

$$\Delta p_{\text{Austr.}} = \frac{\zeta}{2} (u_B^2 - u_K^2) + \frac{\epsilon}{2} (u_B - u_K)^2 \quad (14)$$

|                                        |                                                                                           |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bernoullischer<br>Druckrückge-<br>winn | allgemein gültige<br>empirische Be-<br>ziehung für den<br>Austrittsdruck-<br>verlust [28] |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|

mit  $u_K$  = Geschwindigkeit im Kanal

$u_B$  = Geschwindigkeit in den Bohrungen der  
Lochsteinplatte

Werden die drei Einzeldruckverluste zusammengefaßt, so  
wird mit

$A_B$  = Fläche aller Bohrungen

$A_K$  = Kanalquerschnittsfläche

und  $u_K = u_B \cdot \frac{A_B}{A_K}$  (15)

folgende Beziehung für den Gesamtdruckverlust erhalten:

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot l}{d^2} u_B + \frac{\zeta}{2} \left[ \zeta_E + a \frac{1}{d} + \left( 1 - \frac{A_B}{A_K} \right)^2 \right] u_B^2 \quad (16)$$

Die Beziehung für den Gesamtdruckverlust der turbulent  
angeströmten Lochsteinplatte bei einer Strömung in der  
Lochsteinplatte, deren Re-Zahl unter 2300 liegt, ent-  
hält somit einen linearen und quadratischen Term. Der  
lineare Term entspricht dem laminaren Druckverlust der  
Bohrung und die variablen Größen des quadratischen Terms  
den übrigen Einflüssen, wie

$\zeta_E$  dem Druckverlust bei der Kontraktion und dem  
Stoßverlust am Eingang der Bohrung

$a$  dem zusätzlichen Druckverlust durch Ausbil-  
dung einer Übergangsströmung vor dem Über-

gang zur ausgebildeten laminaren Strömung sowie den Einflüssen durch die Wandrauhigkeit und

$(1 - \frac{A_B}{A_K})^2$  dem Austrittsdruckverlust der Strömung in den Kanal hinter der Lochsteinplatte beim Ausströmen.

Im Gegensatz zu den Beziehungen (5) bis (10) und der von [23] angegebenen Lösung enthält die Beziehung (16) alle für die Strömung der extrem rauhen Lochsteinplatte maßgebenden Anteile für den Gesamtdruckverlust. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, gilt die Beziehung (16) für die einzelnen Lochsteinplatte mit einem Abstand von der nächsten Lochsteinplatte von  $\geq 10 d_{\text{Bohrung}}$  und einer Reynoldszahl in der Bohrung von  $Re = 2300$ .

Abhängig von der Rauhigkeit der Bohrung der Lochsteinplatte muß dabei jeweils nur das  $\alpha$  experimentell bestimmt werden.

### 2.3 Messung des Druckverlustes einer trockenen Lochsteinplatte und mehrerer hintereinander angeordneter Lochsteinplatten bei unterschiedlichem Abstand

Zur Überprüfung der Beziehung (16) und der Bestimmung der unbekannten Größe  $a$  wurden Druckverlustmessungen an der einzelnen Lochsteinplatte und mehrerer hintereinander mit unterschiedlichem Abstand angeordneter Lochsteinplatten vorgenommen.

Bild 22 zeigt die Meßanordnung

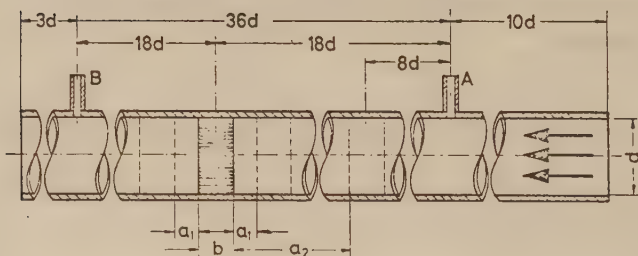


Bild 22 Meßanordnung zur Ermittlung des Druckverlustes an Lochsteinplatten

Der Abstand der ersten Meßstelle von der Einlaufstelle ergibt sich aus der Bedingung für die Anlaufstrecke für turbulente Anlaufströmung [29]. Durch das freie Ausströmen der Luft am Ende des Rohres sind keine Strömungsrückwirkungen zu befürchten, so daß die Anordnung der zweiten Meßstelle relativ kurz vor dem Auslauf möglich ist. Der Abstand von der letzten Lochsteinplatte zur hinteren Meßstelle ist ebenfalls ausreichend, da nach der Lochsteinplatte auf Grund der parallelen und kleinen Bohrungen für die Anpassung der Strömung an das Meßrohr eine kurze Rohrstrecke ausreicht. Die Lochsteinplatte könnte andererseits auch für die Beruhigung der Strömung eingesetzt werden. Der Durchmesser der Lochsteinplatte betrug 35 mm, der Bohrungsanteil 35 %. Die Materialzusammensetzung ist 75 %  $\alpha$ -Tonerde und 25 % Magnesiumoxid, die Brenntemperatur 1440 °C über 2,5 Stunden, die Wasseraufnahme (scheinbare Porosität) liegt im Mittel bei  $(33,41 \pm 1)\%$ .

Die Druckfestigkeit liegt im Mittel bei  $10,1 \text{ N/mm}^2$  ( $\pm 14 \%$ ), die mittlere Oberflächenrauigkeit bei 20  $\mu\text{m}$  und zusätzliche Einzelwiderstände durch Aufwachsungen von Kristallspitzen und angesinterten Preßresten in den Bohrungen von 0,02 - 0,6 mm.

Die Dicke der Lochsteinplatte betrug 14 mm, der Bohrungsdurchmesser 1,1 mm, gemessen wurde mit Luft von 25 °C.

Bild 23 zeigt die Meßergebnisse der einzelnen Lochsteinplatte und Lochsteinplatten mit einem Abstand von  $\geq 10 d_{\text{Bohrung}}$  zueinander.

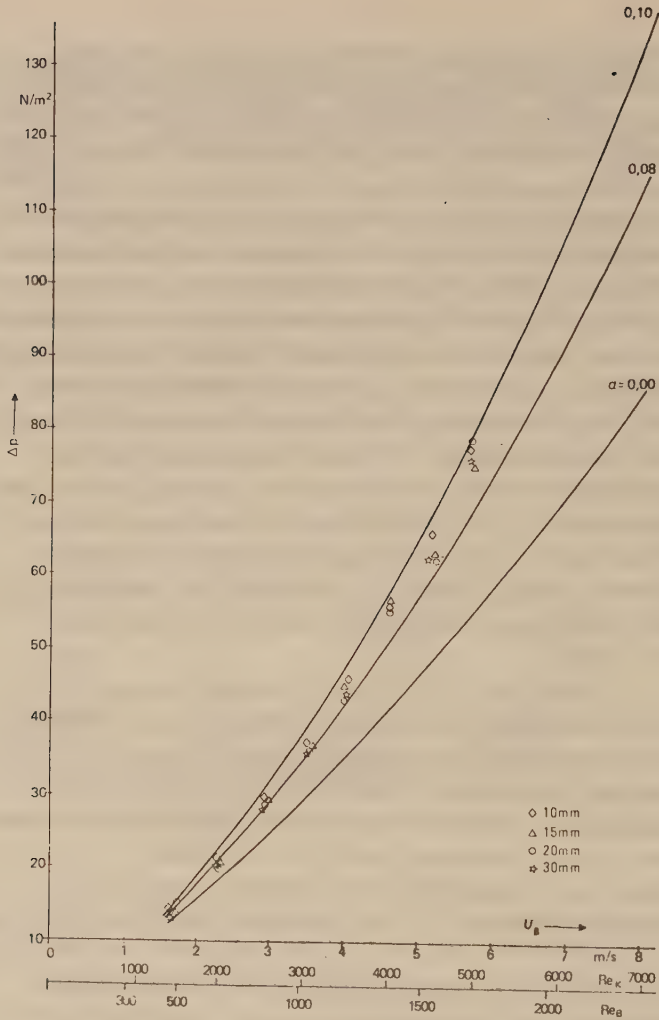


Bild 23 Gemessener Druckverlust einer Lochsteinplatte und Lochsteinplatten mit einem Abstand zueinander von  $\geq 10 d_{\text{Bohrung}}$

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der Beziehung (16), wenn für  $a = 0,09$  eingesetzt wird.

Dadurch bestätigt sich die Gültigkeit der relativ einfachen Beziehung (16) für den Druckverlust der Lochsteinplatte mit hoher Wandrauhigkeit. Bei Änderung der Wandrauhigkeit und der Einzelwiderstände, wie es z. B. durch andere Materialzusammensetzungen oder andere Brenntemperaturen möglich ist, ergibt sich ein verändertes  $a$ , welches durch Messung bestimmt werden muß. Die hier gewählte Näherung mit dem Faktor  $a$  schließt nicht aus, daß auch ein weiterer Term auch höherer Ordnung Einfluß auf die Druckverlustcharakteristik haben kann. Entsprechend den Messungen ergibt jedoch die Näherung durch den variablen Faktor  $a$  eine hinreichend gute Näherung im definierten Bereich.

Bei Lochsteinplatten mit einem Abstand  $< 10 \cdot d_{\text{Bohrung}}$  ändert sich der Druckverlust der einzelnen Lochsteinplatte gegenüber dem Druckverlust der Lochsteinplatte mit einem Abstand  $\geq 10 \cdot d_{\text{Bohrung}}$  teilweise erheblich. Bild 24 zeigt Messungen mit einem Lochsteinplattenabstand von 3 und  $5 \cdot d_{\text{Bohrung}}$ .

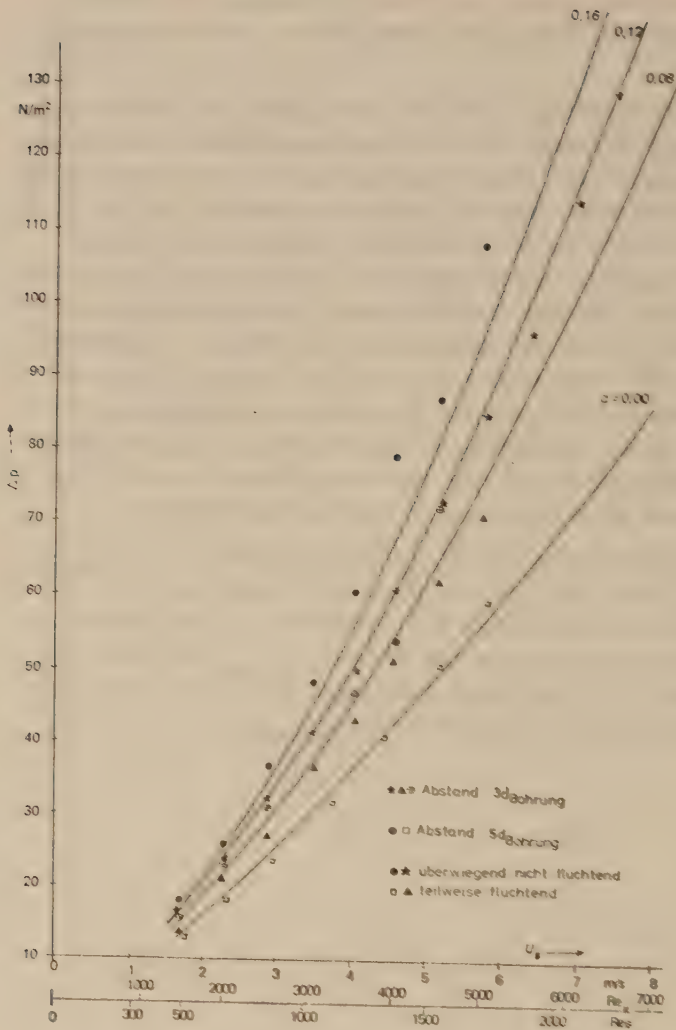


Bild 24 Gemessener Druckverlust einer Lochsteinplatte zwischen anderen Lochsteinplatten mit einem Abstand von 3 und 5  $d_{Bohrung}$  und unterschiedlicher Stellung der Bohrungen zueinander

Der Effekt der starken Schwankungen des Druckverlustwertes bei kurzem Lochsteinplattenabstand wird nicht nur beobachtet bei verschiedenen Lochsteinplatten, sondern auch bei der Messung der gleichen Lochsteinplatten mit veränderter (gedrehter) Stellung zueinander.

Es liegt somit der Schluß nahe, daß die Stellung der einzelnen Bohrungen zueinander verantwortlich ist für die Veränderung des Druckverlustes, d. h. wenn die Bohrungen fluchtend mit den Bohrungen der folgenden Platte verlaufen, entsteht ein wesentlich niedrigerer Druckverlust als wenn die Bohrungen einer darauffolgenden Wandfläche gegenüberliegen. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall trotz des kurzen Abstandes bei einer Reynoldszahl in der Bohrung unter und im Kanal über 2300 der Umschlag von laminarer in eine turbulente Strömung zwischen den Platten erfolgt. Andererseits zeigt das Bild aber auch, daß sich durch diese Effekte zwar die Größe von  $a$ , nicht aber die Charakteristik der Beziehung (16) ändert. Damit kann bei Anordnung von Lochsteinplatten mit einem Abstand  $< 10 d_{\text{Bohrung}}$  die gleiche Beziehung (16) zur Ermittlung der Druckverlustcharakteristik verwendet werden.

Die Bilder 23 und 24 zeigen aber auch, daß die Beziehung (16) nicht nur auf den Fall turbulenter Anströmung und laminarer Strömung in den Bohrungen der Lochsteinplatte beschränkt ist. Sie gilt ebenfalls für den Fall laminarer Anströmung.

#### 2.4 Ermittlung des Druckverlustes bei einem Einsatz von benetzten Lochsteinplatten in der Trenntechnik (Mehrphasenströmung)

An den Strömungsverhältnissen der Lochsteinplatte sind bei ihrem Einsatz als Kolonnenboden alle drei Aggregatzustände beteiligt, die feste Lochsteinplatte, die Flüssigkeit und das Gas bzw. der Dampf. An der Grenzfläche der drei Aggregatzustände wirken Kapillarkräfte. Sie sind für den Druckverlust eines Gases beim Durchtritt durch eine flüssigkeitsüberschichtete Lochsteinplatte von besonderer Bedeutung.

Die Kapillarkräfte wirken sich in der Lochsteinplatte in zweierlei Richtung aus:

- Ausbildung einer Kapillarkraft in der Bohrung der Lochsteinplatte, die dem von unten durch die Lochsteinplatte strömenden Gas einen zusätzlichen Druckverlust entgegensetzt  $\Delta p_{\text{Kap}}$
- Benetzen des feinporösen Materials, wodurch die Bohrungsoberfläche mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen ist, Ergänzung der Flüssigkeitsschicht an der Bohrungsoberfläche durch Antransport weiterer Flüssigkeit aus dem feinporösen Material und aus der Flüssigkeit oberhalb der Lochsteinplatte durch das feinporöse Material hindurch.

Die Kapillarkraft in den Bohrungen der Lochsteinplatte bewirkt die zusätzliche Widerstandshöhe von

$$h = \frac{p}{\rho \cdot g} = \frac{2\sigma}{\rho g} \cos \varphi \quad (17)$$

wobei bei dem Randwinkel  $0^\circ$  die Beziehung zu

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g} \quad \text{wird mit} \quad (18)$$

- h Steighöhe der Flüssigkeit in die Bohrungen
- p Zugkraft in die Bohrung
- G Oberflächenspannung
- r Radius der Bohrung
- g Erdbeschleunigung

Ein  $\cos \varphi = 1$  trifft in Glaskapillaren bei Wasser zu. Bei porösen Lochsteinplatten wurde ein  $\cos \varphi$  von 0,7 bis 0,8 gemessen.

Das Benetzen des feinporösen Materials ermöglicht einen Stoffaustausch im Lochsteinboden auch bei Gegenstrom. Die aus der Bohrung der Lochsteinplatte mit dem Gas und im Kontakt mit diesem ausgetragene Flüssigkeit wird durch Antransport weiterer Flüssigkeit aus dem feinporösen Material ersetzt und ermöglicht die Aufrechterhaltung des Stoffaustausches in den Bohrungen der Lochsteinplatte.

Beim Anströmen einer flüssigkeitsüberschichteten Lochsteinplatte von unten benötigt das Gas, bevor die erste Gasblase durch die Lochsteinplatte hindurchtreten kann, folgenden Überdruck:

$$\Delta P_{\text{Ges}} = \Delta P_{\text{Kap}} + \Delta P_{\text{FLB}} + \Delta P_{\text{Bo}} \quad (19)$$

$\Delta P_{\text{Kap}}$  ist die durch Kapillarkraft entstandene Widerstandsdruckhöhe in den Bohrungen,

$\Delta P_{\text{FLB}}$  Flüssigkeitsdruckhöhe der in den Bohrungen der Lochsteinplatte stehenden Flüssigkeit,

$\Delta P_{\text{Bo}}$  Flüssigkeitsdruckhöhe der über dem Boden stehenden Flüssigkeit bzw. des Flüssigkeits-Schaum-Gemisches.

Nach Überwindung dieser Widerstände in einer Bohrung durch das von unten eintretende Gas, wird im Fall der Gegenstromkolonne, d.h. wenn nicht laufend neue Flüssigkeit von unten in die Bohrung hineingerissen wird, der Druckverlust auf

$$\Delta P_{\text{Ges}} = \Delta P_{\text{Bohr}} + \Delta P_{\text{Bo}} \quad \text{absinken,} \quad (20)$$

wobei  $\Delta P_{\text{Bohr}}$  der Druckverlust des Gases beim Durchströmen der Bohrung ist. Der in den von Gas durchblasenen Bohrungen fehlende Kapillarwiderstand und die in diesen Bohrungen fehlende Flüssigkeitssäule ermöglichen dem Gas so lange einen Durchtritt allein durch diese Bohrungen, bis diese bei größerer Strömungsgeschwindigkeit den gleichen Reibungswiderstand besitzen wie der Kapillardruckwiderstand und der Flüssigkeitshöhe in den Bohrungen entspricht.

In diesem Arbeitsbereich gilt also

$$\Delta P_{\text{Bohr}} < \Delta P_{\text{Kap}} + \Delta P_{\text{FLB}} \quad (21)$$

In dem Fall, wenn

$$\Delta P_{\text{Bohr}} = \Delta P_{\text{Kap}} + \Delta P_{\text{FLB}} \quad \text{ist,} \quad (22)$$

wird die nächste Bohrung durchströmt usw.

Damit ergibt sich eine besondere Arbeitsweise einer Lochsteinbodenkolonne. In einem weiten Belastungsbereich besitzt jeder Boden einen Druckverlust der kleiner oder gleich dem der Beziehung (19) ist. Erst ab einer relativ hohen Belastung, bei der alle Bohrungen mit Gas durchströmt werden, steigt der Druckverlust.

In Bild 25 sind die für die in Bild 1 gezeigte Lochsteinplatte rechnerisch ermittelten Grenzbelastungen für den Fall dargestellt, wenn bei gleichem Bohrungsanteil,  $\cos \varphi$  und Bohrungslänge der Durchmesser der Bohrung variiert wird. (Die Errechnung der Grenzgeschwindigkeit erfolgt im Anhang).

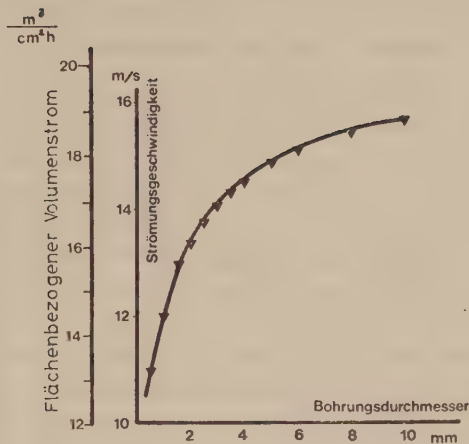
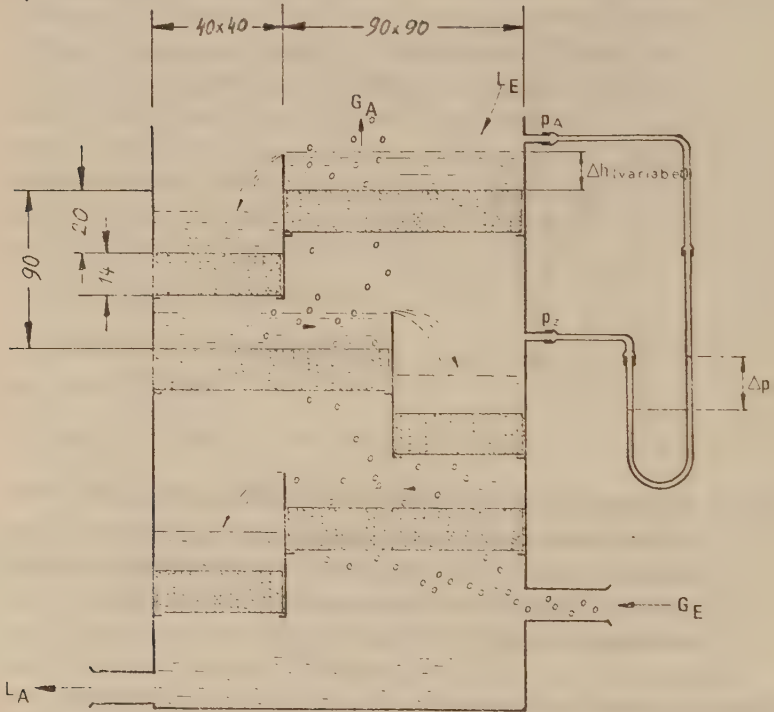


Bild 25 Rechnerisch ermittelte Grenzgeschwindigkeit in den Bohrungen bzw. Grenzbelastung der Böden, ab der alle Bohrungen der Lochsteinplatte "blasen" in Abhängigkeit von dem Bohrungsdurchmesser (Bohrungsanteil 33 %)

Unterhalb dieser Belastung wirken sich Durchsatzänderungen nur in der Anzahl der von Gas durchströmten Bohrungen aus. Eine solche Kolonne reagiert somit nicht auf Belastungsänderungen durch entsprechende Druckverluständerungen. Eine Änderung ergibt sich nur insofern, als durch den höheren Schaumanteil in der Flüssigkeit bei gleichbleibender Wehrhöhe der Anteil des Druckverlustbetrages der Flüssigkeit über dem Boden sinkt.

Zur experimentellen Bestätigung dieser Überlegungen wird eine Lochsteinbodenkolonne in Gegenstromschaltung mit Wasser und Luft durchgemessen.

Bild 26 zeigt die Meßanordnung zur Bestimmung des Druckverlustes von Lochsteinplattenkolonnenböden in Gegenstromschaltung.



$G_E$  = Gasintritt       $L_E$  = Flüssigkeitszulauf  
 $G_A$  = Gasaustritt       $L_A$  = Flüssigkeitsablauf  
 $p_Z$  = Druck unter dem zu messenden Boden  
 $p_A$  = Druck über dem zu messenden Boden (Außendruck)  
 $\Delta h$  = Weirhöhe

Bild 26 Meßanordnung zur Bestimmung des Druckverlustes von Lochsteinplattenkolonnenböden in Gegenstromschaltung

Durch eine Pumpe wurde auf dem Rand des oberen Bodens eine variable Flüssigkeitsmenge mit einer Temperatur von 25 °C aufgegeben. Aus der Druckluftleitung wurden von unten variable Mengen an Luft eingeblasen.

Die Veränderungen der durchfließenden Wassermenge bewirkt bei kleinen Gasmengen keinen meßbaren Einfluß. Bei größerer Gasbelastung erhöhte sich insofern der Druckverlust des Bodens bei steigender Flüssigkeitsmenge, da dadurch der Luftanteil in der Flüssigkeit über dem Boden geringer wurde. Die Veränderung der Gasmenge hat ebenfalls einen relativ kleinen Einfluß auf den Druckverlust, da, wie bereits diskutiert, lediglich der Druckverlust der Flüssigkeit über dem Boden durch den mit steigendem Luftdurchsatz größer werdenden Schaumanteil der Flüssigkeit sich verringert.

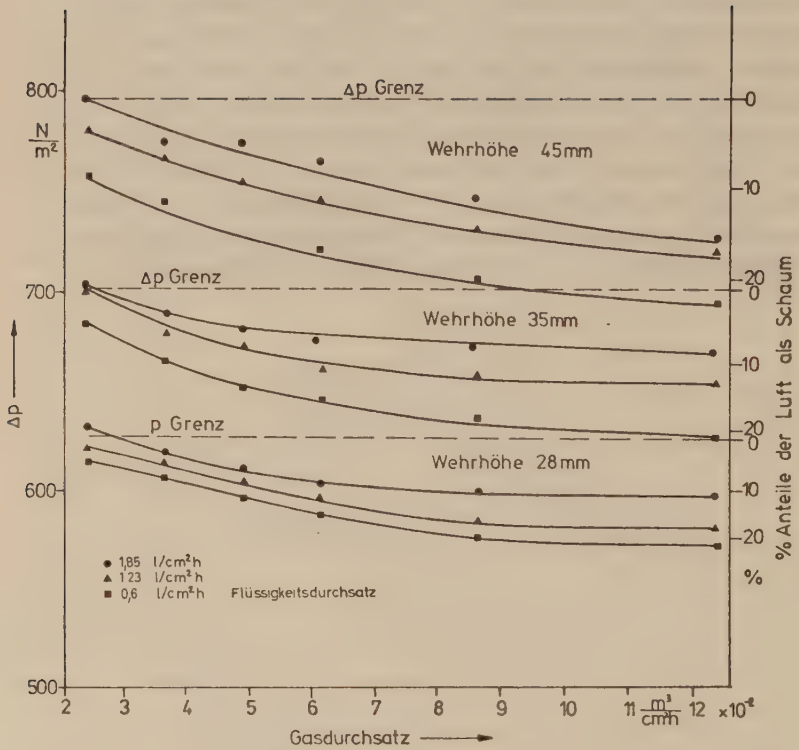


Bild 27 Gemessene Druckverlustwerte von Lochsteinplattenböden mit unterschiedlicher Flüssigkeitsüberschichtung, Gas- und Flüssigkeitsbelastung

Mit steigendem Gasdurchsatz und sinkendem Flüssigkeitsdurchsatz sinken die Druckverlustwerte ab. Der rechts im Diagramm dargestellte Maßstab zeigt die in den einzelnen Betriebszuständen bei diesen Verhältnissen erreichte Luftanreicherung im Wasser über dem Lochsteinplattenboden, aus der die Verweilzeit des Gases in der Flüssigkeit über dem Boden abgelesen werden kann.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß sich der Gesamtdruckverlust eines Bodens einer Lochsteinbodenkolonne zusammensetzt aus dem Druckverlust durch die Kapillarkraft der Flüssigkeit in der Bohrung der Lochsteinplatte ( $\Delta p_{FLB}$ ), aus der Flüssigkeitsdruckhöhe der Flüssigkeit in der Lochsteinplatte entsprechend der Dicke der Lochsteinplatte ( $\Delta p_{FLB}$ ) und der Flüssigkeitsdruckhöhe der über der Lochsteinplatte liegenden Flüssigkeit ( $\Delta p_{Bo}$ ), die entsprechend Gas- und Flüssigkeitsdurchsatz, aber auch abhängig von der Viskosität und Schaumbildungsneigung der Flüssigkeit variiert. Der Gesamtdruckverlust ist somit:

$$\Delta p_{Ges} = (h_{FLB} + h_{Bo} (1-s) + \frac{2G}{qrg} \cos \varphi) \rho \cdot g \quad N/m^2 \quad (23)$$

$h_{FLB}$  Flüssigkeitshöhe im Boden = Dicke der Lochsteinplatte

$h_{Bo}$  Flüssigkeitshöhe über dem Boden (Wehrhöhe)

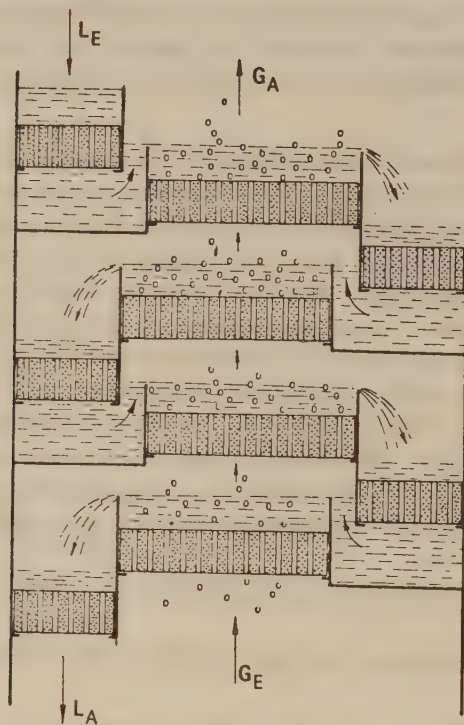
$s$  Schaumanteil

$\frac{2G}{qrg} \cdot \cos \varphi$  Kapillarahöhe

$\rho$  Dichte der Flüssigkeit

Dieser Gesamtdruckverlust erlaubt in vielen Fällen einen geringen Bodenabstand. Bei der in Bild 26 gezeigten Meßanordnung erfolgt bei größeren Durchsätzen ein Rückstau im Ablaufrohr durch die im darunterlie-

genden Boden gegen die Ablaufplatte aufsteigenden Gas- und Schaumblasen. Es ist deshalb zweckmäßig, zur Erreichung eines möglichst geringen Bodenabstandes die in Bild 28 gezeigte Anordnung zu verwenden.



$L_E$  = Flüssigkeitszulauf

$L_A$  = Flüssigkeitsablauf

$G_E$  = Gaseintritt

$G_A$  = Gasaustritt

Bild 28 Gegenstromanordnung zur Erzielung eines kurzen Bodenabstandes bei Lochsteinplattenkolonnen

## 2.5 Erweiterung der Beziehung für den Wärmeübergang an Rohrbündeln nach Schack auf den Wärmeübergang in Lochsteinplatten mit chemischer Reaktion auf Grund eigener Messungen

Betrachtet man die Lochsteinplatte als ein Rohrbündel, so ist es zweckmäßig, zur Ermittlung der Wärmeübertragungsverhältnisse zunächst auf die in der Literatur bekannten Beziehungen für die Beschreibung des Wärmeübergangs in Rohrbündeln zurückzugreifen.

Zur Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten in Rohrbündeln gibt Schack [30] an:

$$\alpha_c = k \frac{u^{0,75}}{d^{0,25}} \quad (24)$$

Zur Überprüfung, ob diese Beziehung auch auf die Lochsteinplatte anwendbar ist, wurden Messungen der Wärmeübergangszahl an katalytisch aktiven Lochsteinplatten bei geringer und bei intensiver chemischer Reaktion durchgeführt.

Zur besseren Vermischung wurde das Benzin in verdampfter Form den Gasen zugemischt.

Die Vorwärmtemperatur ist durch die Zersetzungs- und die Entzündungstemperatur des Gemisches begrenzt. Da die vorgesehene Benzinvergasung bzw. Benzinverbrennung zweckmäßigerweise oberhalb dieser Temperatur abläuft, mußte die Reaktion stark exotherm geführt werden. Im speziellen Fall wurden die gasförmigen Komponenten nicht vorgewärmt, so daß sich eine Mischtemperatur mit dem Benzindampf von 40 °C ergab. Durch die Wahl der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde am Katalysator der Lochsteinplatte eine intensive oder geringe chemische, gemischt exotherme und endotherme oder nur exotherme Reaktion hervorgerufen. Zur Erzielung einer intensiven chemischen Reaktion wurde Luft und CO<sub>2</sub> so zugegeben, daß beide Gase mit dem Benzindampf reagier-

ten (starker Benzindampfüberschuß). Um eine geringe chemische Reaktion zu erzielen, wurde nur Luft und relativ viel  $N_2$  zum Benzindampf zugegeben.

Die Temperatur  $T_4$  wurde im Gegensatz zu der Darstellung in größerer Entfernung und geschützt gegen Wärmestrahlung ermittelt. Die Temperatur  $T_1$  wurde nicht in der Bohrung, sondern in der Keramik der Lochsteinplatte mit einem Thermoelement gemessen. Sie lag im Bereich von 700 bis 900 °C.

Die Versuchsanordnung zeigt Bild 29.

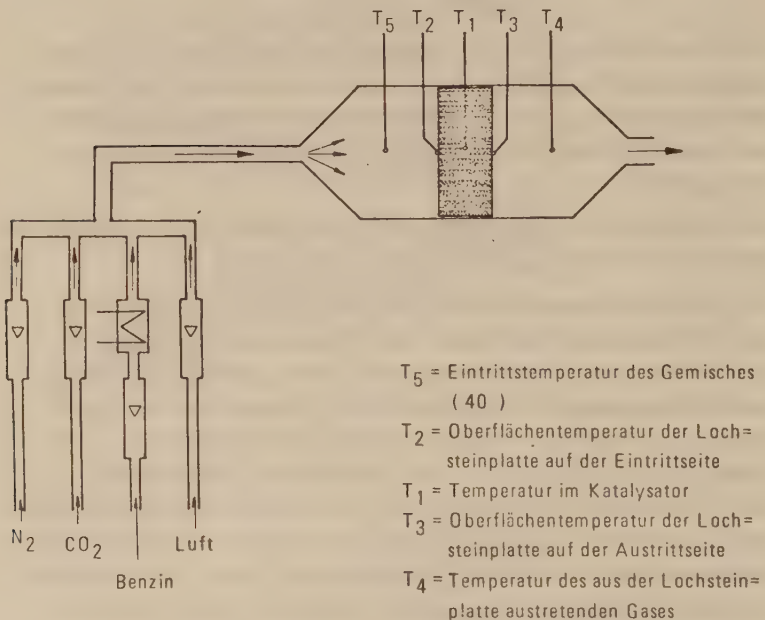


Bild 29 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeübergangszahl in den Bohrungen der Lochsteinplatte

Eine weitere Beschreibung dieses Versuches und die Methode der Ermittlung der  $\alpha_c$ -Werte erfolgt im Anhang.

Bild 30 zeigt einige Versuchsergebnisse.

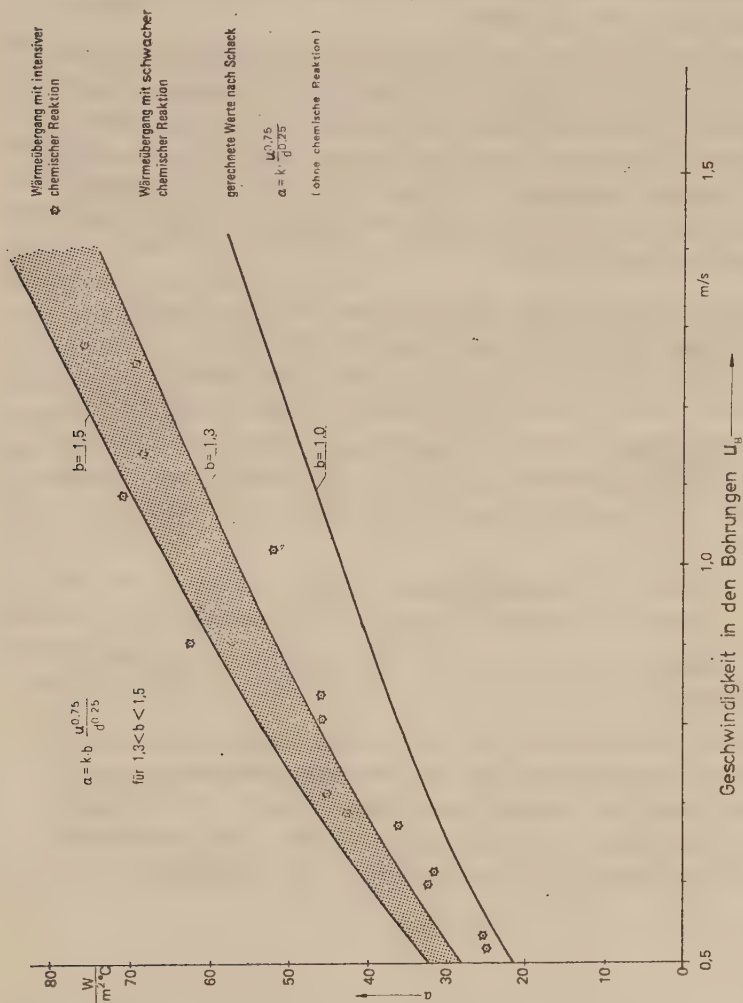


Bild 30 Gemessener und gerechneter Wärmeübergang bei chemischer Reaktion an der Lochsteinplatte

Dabei zeigt sich eine Annäherung der gemessenen Werte bei schwacher chemischer Reaktion an die sich aus der Beziehung (24) ergebenden Werte. Bei intensiver chemischer Reaktion erfolgt eine scheinbare Erhöhung des  $\alpha_c$ -Wertes um 30 bis 50 %.

Diese Erhöhung ist auf die frei werdende Reaktionswärme ( $-\Delta H_R$ ) zurückzuführen, die zusätzliche Wärmequellen zu der von der Wand an die Gasteilchen abgegebenen Wärme darstellt. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei dieser wie bei anderen Messungen die gleiche mittlere  $\alpha_c$ -Erhöhung von 30 bis 50 % bei intensiver chemischer Reaktion beobachtet wurde.

Es soll deshalb hier vorgeschlagen werden, durch einen zusätzlichen Proportionalitätsfaktor b

$1,3 < b < 1,5$  für intensive chemische Reaktion und  $b = 1,0$  für keine oder schwache chemische Reaktion die Beziehung (24) zu erweitern, so daß die Beziehung für Lochsteinplatten, die als Katalysatorträger eingesetzt werden, somit in der Form geschrieben werden kann:

$$\alpha_c = k \cdot b \cdot \frac{u^{0,75}}{d^{0,25}} \quad (25)$$

Der Bereich von  $1,3 < b < 1,5$  ist in Bild 29 gerastert dargestellt.

Die Beziehungen (24) und (25) ermöglichen somit die rechnerische Abschätzung der Wärmeübertragungsverhältnisse auch des Lochsteinplattenmaterials. Bei Einsatz der katalytischen Lochsteinplatte bei nichtisothermer Reaktion kommt die Beziehung (25) zur Anwendung.

## 2.6 Entwicklung einer Beziehung für den Aufheizvorgang der Lochsteinplatte und graphische Darstellung der Lösung

Das Aufheizverhalten der Lochsteinplatte beeinflusst bei ihrem Einsatz als Katalysatorträger die Zeit, die benötigt wird, um den Katalysator auf Betriebstemperatur zu bringen. Bei Einsatz der Lochsteinplatte in Spaltvergaseranlagen wird eine extrem kurze Zeit für das Erreichen der unteren Betriebstemperatur von ca. 10 - 20 s für den Startkatalysator und max. 2 Minuten für den Betriebskatalysator geordert.

Frie hat in [31] den Fall untersucht, daß die Reaktion in Lochsteinplattenmitte "angesprungen" ist und durch Wärmeleitung in der Lochsteinplatte die Randzonen auf Anspringtemperatur aufgeheizt werden.

Ein weiterer Fall im Zusammenhang mit der Aufheizung, deren mathematische Lösung ebenfalls auf Frie zurückgeht [33], soll im folgenden dargestellt werden.

Es geht dabei um das axiale Temperaturprofil in der Bohrung der Lochsteinplatte bei Aufheizung mit einem warmen Gas.

In Bild 31 sind die Verhältnisse dargestellt.

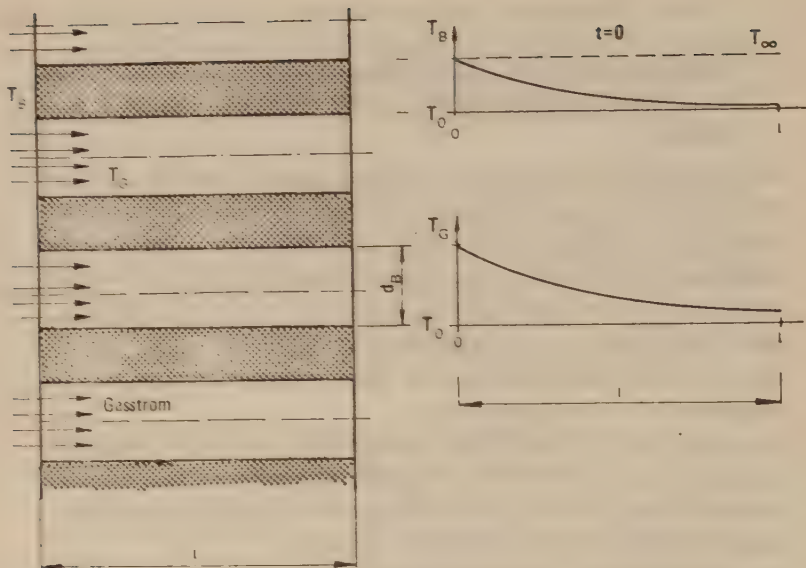


Bild 31

Darstellung der Aufheizverhältnisse in den Bohrungen der Lochsteinplatte

Das Gas strömt in die Bohrung mit einer Temperatur  $T_G$  und kühlt sich durch Wärmeübertragung zur Wandung hin, welche eine Temperatur  $T_B$  hat, ab. Als Randbedingung wird angenommen, daß die Wärmekapazität pro Längeneinheit von Gas und Wandmaterial  $c_G$  und  $c_B$  konstant sind.

Weiterhin sei die Temperatur  $T_G = T_G(x, t)$ , ebenso die des Wandmaterials  $T_B = T_B(x, t)$ , die Vorgänge von Bohrung zu Bohrung seien gleich, die Strömungsgeschwindigkeit wird über die ganze Länge der Bohrung konstant vorausgesetzt. Man erhält für diesen Fall die 2 Dgln:

$$\alpha(T_G - T_B) + c_G \left( \frac{\partial T_G}{\partial t} + u \frac{\partial T_G}{\partial x} \right) = 0 \quad (26)$$

$$\alpha(T_G - T_B) = c_B \frac{\partial T_B}{\partial t} \quad (27)$$

Aus den Dgln. lassen sich folgende Zeitkonstante für den Aufheizvorgang gewinnen (Lösungsgang siehe Anhang):

$$t = \frac{c_B}{\alpha} \exp \frac{\alpha x}{c_G u} \quad (28)$$

und das Temperaturverhalten des Wandmaterials entsprechend

$$\frac{T_B^* - T_0}{T_\infty - T_0} = e^{-\xi^2} \int_0^\tau d\tau' e^{-\tau'} J_0(2i\sqrt{\xi\tau'}) \text{ für } \tau > 0 \quad (29)$$

wobei  $T_0$  die Außentemperatur

und  $T_\infty$  die Temperatur an der Stelle  $x = 0$  ist.

Die gesuchte Wandtemperatur ist  $T_B = T_B^* - T_0$ .

In Bild 32 ist die graphische Darstellung dieser Lösung enthalten.

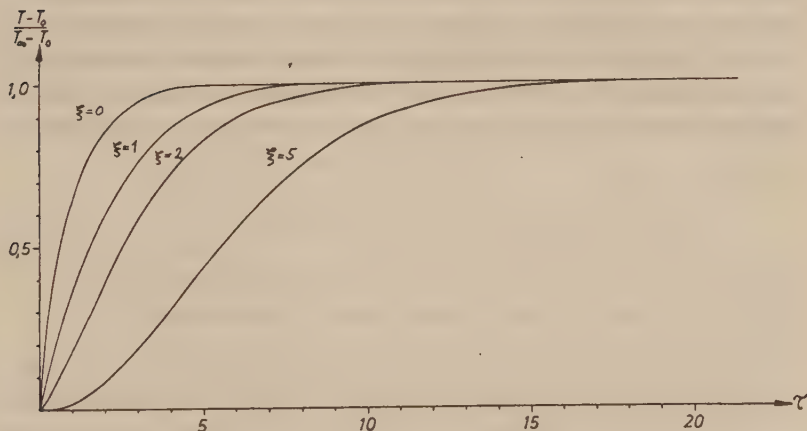


Bild 32

Graphische Darstellung der Lösung der Dgl. für den Aufheizvorgang der Lochsteinplatte  $\xi = \frac{\alpha \cdot x}{c_G \cdot u}$ ,  $\tau = \frac{\alpha}{c_B} (t - \frac{x}{u})$

Die Kurven zeigen ein immer langsames Anwachsen der Temperatur in Richtung  $T_{\infty}$  mit steigendem  $\xi$

mit 
$$\xi = \frac{\alpha \cdot x}{c_G \cdot u} \quad (30)$$

wobei die auf der Abszisse aufgetragene Zeitkennzahl mit

$$\tau = \frac{\alpha}{c_B} \left( t - \frac{x}{u} \right) \quad (31)$$

bestimmt ist durch die Größen:

$t$  = Zeit in [s]

$x$  = laufende Länge in der Bohrung

$u$  = Geschwindigkeit in der Bohrung

Aus dieser Betrachtung wird ersichtlich, daß unabhängig von den Stoffparametern eine kurze Schicht auf der Anströmseite relativ rasch erwärmt wird. Diese kurze Schicht kann dann als "Initialzündler" für die katalytische Reaktion wirken, um möglichst rasch andere Wärmequellen abschalten zu können (Flamme, elektr. Heizung). Aus den physikalischen Daten des Gases und des Wandmaterials lassen sich außerdem die beschriebenen Kennzahlen gewinnen, die an Hand des Diagrammes Auskunft über das Aufwärmeverhalten der übrigen Lochsteinplatte geben.

## 2.7 Diskussion der Stoffübergangsmodelle ohne chemische Reaktion

Die Lochsteinplatte verwirklicht in der Trenntechnik zwei verschiedene Stoffübergangsverhältnisse

- Stoffübergang in den Bohrungen von der Gasströmung in Bohrungsmittle an den an der Wand befindlichen Flüssigkeitsfilm
- Stoffübergang über der Lochsteinplatte in einer Art Blasensäule in Strömungsverhältnissen, die in ähnlicher Form über einem Lochboden oder Ventilboden entstehen.

Diese Verhältnisse sind durch unterschiedliche Anteile der beiden Wirkungsmechanismen des Stofftransportes

- dem Stofftransport durch thermische Bewegung der Moleküle und mechanischer Turbulenz (Diffusion, Dispersion) und
- Stofftransport durch Mitführung (Konvektion) gekennzeichnet. Sie lassen sich allgemein ausgehend von dem Fickschen Gesetz beschreiben durch die Beziehung

$$j = \beta (c_{is} - c_{\infty}) \quad (32)$$

mit  $\beta$  Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze

$c_{is}$  Konzentration

$c_{\infty}$  Konzentration nach unendlicher Verweilzeit

Dabei ist  $\beta$  eine ausschließlich durch Versuch bestimmbare phänomenologische GröÙe. Trotzdem wurde eine Reihe von Theorien unter vereinfachenden Annahmen entwickelt, die gewisse Abhängigkeiten des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  von dem Diffusionskoeffizienten  $D$  ermitteln. Die Vorstellungen der in diesem Zusammenhang entwickelten Zweifilmtheorie entsprechen insbesondere den Verhältnissen in den Bohrungen der Lochsteinplatte bei Gegenstromführung von Gas und Flüssigkeit.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen mit der Absorption wenig löslicher Gase in Wasser stellten Lewis und Whitney [34] die Zweifilmtheorie auf, die davon ausgeht, daß beide Medien turbulent strömen, wobei sich auf beiden Seiten der Phasengrenze eine Grenzschicht ausbildet. Für diese Verhältnisse wird das Ficksche Gesetz

$$J = \frac{D_1}{\delta_{f1}} (c_{\infty 1} - c_{i1s}) \quad (33)$$

$$= \frac{D_2}{\delta_{f2}} (c_{i2s} - c_{\infty 2})$$

$$\text{also } \beta_1 = \frac{D_1}{\delta_{f1}} \quad \text{und} \quad \beta_2 = \frac{D_2}{\delta_{f2}} \quad (34)$$

$$\text{somit} \quad \beta \propto D \quad (35)$$

wobei  $\delta_{f1}$ ,  $\delta_{f2}$ ,  $c_{i1s}$  und  $c_{i2s}$  experimentell nicht zugänglich sind.

Für den Stoffübergang über der Lochsteinplatte ergeben sich Verhältnisse, die durch die Penetrations- oder Oberflächenenerneuerungstheorie beschrieben werden. Higbie [35] benutzt die Penetrations- oder Oberflächenenerneuerungstheorie zur Beschreibung von Stoffaustauschvorgängen in Füllkörperabsorptionskolonnen. Sie geht davon aus, daß der Stoffaustausch an der Phasengrenze durch eindimensionale instationäre Diffusion senkrecht zur Grenzfläche mit einer sehr kurzen Verweilzeit  $\tau_0$  erfolgt.

In dieser Zeit geschieht ein konvektiver Transport. Der Stofftransport an der Phasengrenze wird durch kleinste Wirbelballen, die kontinuierlich aus dem Phaseninneren an die Grenzfläche gelangen, sich aber dort quasi starr während der Zeit  $\tau_0$  verhalten, hervorgerufen. An der Phasengrenze soll eine instationäre Diffusion in den einseitig unendlich ausgedehnten Körper erfolgen. Alle Flüssigkeitselemente sollen an der Phasengrenze die gleiche Verweilzeit haben. Diese Vorstellung wird durch die Dgl.

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (36)$$

wiedergegeben.

Darin ist  $\tau$  Kontaktzeit  
 $D$  Diffusionskoeffizient der übergehenden Komponente  
 $x$  Entfernung senkrecht zur Phasengrenze

Daraus wird eine integrale Stoffübergangsgeschwindigkeit

$$\bar{J} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau_0}} (c_s - c_a) \quad (37)$$

mit  $c_s$  Sättigungskonzentration  
 $c_a$  Anfangskonzentration

erhalten, woraus sich schließlich der Stoffübergangskoeffizient einer Phase mit

$$\beta = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau_0}} \quad (38)$$

ergibt.

Dankwerts [36] erweitert die Theorie von Higbie durch die Einführung eines Verweilzeitspektrum statt einer konstanten Verweilzeit an der Phasengrenze. Dazu wird die Häufigkeitsverteilung der Verweilzeit an der Phasengrenze eingeführt, für die er

$$\phi(\tau) = s \cdot \exp(-s \cdot \tau) \quad (39)$$

ansetzt, wodurch in der Gleichung von Higbie für

$$\frac{\sqrt{\tau_0}}{\sqrt{\tau}} \frac{1}{\phi(\tau)}$$

gesetzt und über alle  $\tau$  integriert wird.

Daraus ergibt sich für

$$\bar{j} = \sqrt{D \cdot s} (c_s - c_a) \quad (40)$$

$$\text{und für } \beta = \sqrt{D \cdot s}, \text{ somit } \beta \sim D^{0,5} \quad (41)$$

Ein weiterer Effekt ergibt sich bei dem Einsatz der Lochsteinplatte in Gleichstromkolonnen. Hierbei wird mit dem Gas auch die Flüssigkeit von unten durch die Lochsteinplatte transportiert, so daß sich der Stoffübergangsmechanismus in der Lochsteinplatte so ändert, daß der Stoffübergang in den Bohrungen der Lochsteinplatte nicht mehr allein durch die Zweifilmtheorie beschrieben werden kann. Ein brauchbarer Ansatz wurde von Toor und Marchello [37] vorgeschlagen, der die Beziehung von  $\beta$  und  $D$  verallgemeinert in der Form

$$\beta \sim D^m \quad (42) \text{ mit}$$

$0,5 < m < 1,0$  und hierfür verwendet werden soll.

Diese Theorien berücksichtigen jedoch nicht in ausreichender Weise den Einfluß des Absorptionseffektes durch Oberflächenerneuerung in der ersten Absorptionsphase. Dieser Effekt liegt größenordnungsmäßig weit über den hier gezeigten Bereichen ( $\times 1 \dots 50$ ), so daß die gezeigten Modellvorstellungen nur einen Teil der möglichen Einflußgrößen erfassen. Besonders in den Bohrungen der Lochsteinplatte kommt es bei Gleichstrombetrieb durch die Einflüsse des periodischen Lauge-transportes und aufreißen des Laugenfilmes an der rauhen Bohrungsoberfläche zu Oberflächenerneuerungseffekten, die ganz wesentlich das GesamtabSORPTIONSGESCHEHEN beeinflussen.

## 2.8 Stoffaustausch mit chemischer Reaktion

Als Anwendungsbeispiel eines Stoffaustausches mit chemischer Reaktion wird im Kapitel 3 die Absorption von  $\text{CO}_2$  mit einem chemischen Absorptionsmittel untersucht.

Kennzeichnend für diese Reaktionsart ist, daß Reaktant oder Produkt in mehreren Phasen vorliegen. Diese Reaktionen werden hier als heterogene nichtkatalytische Reaktionen bezeichnet.

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten bei heterogenen nichtkatalytischen Reaktionen, wie sie von H. Hofmann in [38] angegeben werden. Je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeit des Abtransportes an die Phasengrenze und der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich Zustände, die zwischen beiden Extremfällen liegen:

- langsame chemische Reaktion, schneller Antransport und Abtransport ergibt alleinige Abhängigkeit des Stoffaustausches von der chemischen Reaktion, ein Phasengleichgewicht stellt sich ein,
- schnelle Reaktionen ergeben keine Einstellung des Phasengleichgewichtes, wodurch für die Umsetzungsgeschwindigkeit auch die Stoffaustauschgeschwindigkeit berücksichtigt werden muß.

Davon zu trennen ist der Fall schneller chemischer Reaktion an der Wandoberfläche und schnellem An- und Abtransport der flüssigen Phase. Dabei ergibt sich für den Stoffaustausch in der Lochsteinplatte die gleiche Situation wie für eine diffusionsgehemmte heterogen katalytische Gasreaktion. Für diesen Fall wird in Kapitel 4.2 eine Beziehung angegeben. Dieser Sonderfall kann mit folgender Modellvorstellung erklärt werden:

Tabelle 4 Einteilung der heterogenen nichtkatalytischen Reaktionen [38]

| Reaktanten nur in einer der Phasen vorhanden                                                           |                                                                                             | Reaktanten über beide (mehrere) Phasen verteilt                                                             |                                                                                            |                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Reaktion in einer der Phasen, vorausgehender oder anschließender Stofftransport über eine Phasengrenze |                                                                                             | Reaktion in mehreren Phasen, vorausgehender Stofftransport über eine Phasengrenze                           |                                                                                            |                                                               |
| $r^{\text{chem}} \ll r^{\text{Transp}}$<br>Phasengleichgewicht<br>$K = c_A^1 / c_A^0$                  | $r^{\text{chem}} \geq r^{\text{Transp}}$<br>Nichtgleichgewicht<br>Film-Penetrations-Theorie | $r^{\text{chem}} \ll r^{\text{Transp}}$<br>Phasengleichgewicht<br>$K = c_A^1 / c_A^0$                       | $r^{\text{chem}} \gg r^{\text{Transp}}$<br>Nichtgleichgewicht<br>Film-Penetrations-Theorie | $r^{\text{chem}} \gg r^{\text{Transp}}$<br>Nichtgleichgewicht |
| Beispiele                                                                                              |                                                                                             |                                                                                                             |                                                                                            |                                                               |
| Extraktivreaktionen                                                                                    |                                                                                             | Benzolnitrirung in flüssiger Phase                                                                          |                                                                                            |                                                               |
| Furfurolsynthese aus wäss. Xyloselsg. unter gleichzeitiger Extraktion des Furfurols                    | Veresterung unter Abdestillation des Produktes                                              | Gasabsorption mit anschließender Reaktion<br>$\text{CO}_2$ in NaOH<br>$\text{NH}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                            |                                                               |
|                                                                                                        |                                                                                             | Nitrirung und Sulfurierung org. Verbindungen in flüssiger Phase                                             |                                                                                            |                                                               |

Die Wandung der Bohrung sei beschichtet mit einem Flüssigkeitsfilm des chemischen Absorbens (z.B. Natronlauge). Beladene Laugeteilchen werden durch Diffusion aus dem feinporösen Material der Lochsteinplatte und durch Nachströmen frischer Lauge aus der Flüssigkeitsschicht über dem Boden durch das feinporöse Material hindurch an die Bohrungsoberfläche laufend ergänzt. Die beladene Lauge wird aus der Bohrung mit dem Gas in die Flüssigkeitsschicht über dem Boden transportiert. Dadurch kann jedes an die Bohrungswandung gelangende absorbierbare Gasteilchen mit einem Laugenteilchen reagieren, d.h. die Reaktion ist diffusionsgehemmt, wie es für die in Kapitel 4.2 beschriebene Beziehung des Umsatzes vorausgesetzt ist. Dieser Extremfall tritt in den unteren Belastungsbereichen der Absorption von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}_2$ -haltigem Gas geringer  $\text{CO}_2$ -Konzentration (z.B. Luft) mit Kali- oder Natronlauge auf. Voraussetzung ist natürlich, daß keine Diffusionshemmung auf der Laugenseite auftritt.

Im folgenden Kapitel werden einige Messungen der  $\text{CO}_2$ -Absorption mit Alkazidlauge diskutiert. Hinsichtlich der Berechnung der Größe der Reaktionsapparate aus Messungen ergeben sich einige Gesichtspunkte hierzu aus der Arbeit von Schoenemann und H. Hofmann [42] .

### 3. Anwendungsbeispiel der Lochsteinplatte in der Absorptions- und Desorptionstechnik

#### 3.1 Funktion der Lochsteinplatte in der Trenntechnik

In der Trenntechnik ist es üblich, nach 2 verschiedenen Methoden zu arbeiten.

- Stoff- und Wärmeaustausch in einer Bodenkolonne (Glockenboden, Ventilboden, Siebboden ...) und
- Stoff- und Wärmeaustausch an der Oberfläche von benetzten Feststoffen in Füllkörperkolonnen.

Beide Austauscharten zu kombinieren, ist in der Patentliteratur nicht neu. So hat J. Bernhard und L. Lesner in [43] Fig. 2 eine Glockenbodenkolonne beschrieben, die auf den Böden mit Füllkörpern angefüllt ist. Alle diesen Methoden des zusätzlichen oder alleinigen Austausches an Feststoffen bzw. Füllkörpern haben aber den Nachteil der Randgängigkeit der Flüssigkeit, der Bildung von Vorzugskanälen und der somit nur teilweisen Ausnutzung der benetzten Oberflächen.

Kirschbaum [44] geht auf dieses Problem ein und zeigt, daß die Fließdichte, d.h. die je  $m^2$  Füllkörperfläche abfließende Flüssigkeitsmenge in kg, zur Mitte hin von oben nach unten immer mehr zunimmt. Dabei nimmt die Anzahl der sich in Flüssigkeitsbäche zusammengezogenen Flüssigkeit ebenfalls ab.

Ebenso ergibt sich eine ungleiche Verteilung des Gases, welches bevorzugt an den Randzonen strömt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das Gas beim Durchtritt durch die Füllkörpersäule von unten nach oben praktisch in Parallelschaltung vieler, mit Umlenkungen versehener Kanäle mit unterschiedlichen Druckverlust-Charakteristiken strömt. Die Kanäle mit niedrigem Druckverlust werden vom Gas bevorzugt durchströmt. Solche Kanäle sind vor allem die mit der Wand als Teilbegrenzungsfläche gebildeten, da hier der relativ größte

Leerraumanteil  $\epsilon$  der Schüttung vorliegt und auch die wenigsten Umlenkungen für das Gas zu passieren sind, so daß mit sinkendem Volumen- zu Wandflächenverhältnis, also mit kleiner werdendem Kolonnendurchmesser, die Randgängigkeit des Gases und die Bildung von Vorzugskanälen der Flüssigkeit in der Mitte zunimmt.

Zur Verringerung dieses Effektes schlägt Kirschbaum [44] vor, statt eines glatten Rohrschusses ein Wellrohr für die Füllkörperkolonne zu verwenden. Cremer [45] erreicht eine Verminderung der Randgängigkeit durch "Warzenfortsätze" an den Füllkörpern.

Diese Vorschläge verringern jedoch nur die Randgängigkeit, ohne sie zu beseitigen.

Eine solche Randgängigkeit wird bei der Lochsteinplatte vermieden. Trotzdem besitzt sie nicht nur die Funktion eines Kolonnenbodens, sondern sie ermöglicht auch einen Stoffaustausch an benetzten Feststoffoberflächen, ähnlich der Füllkörpersäule in den Bohrungen der Lochsteinplatte.

### 3.2 Beschreibung der Eigenschaften der Alkazidlauge bei der Absorption von CO<sub>2</sub>

Die Verwendung der Lochsteinplatte in der Trenntechnik war vor den eigenen Untersuchungen unbekannt. Anlaß zur Verwendung der Lochsteinplatte zu diesem Zweck war die Aufgabe, CO<sub>2</sub>-haltige Gase bei Atmosphärendruck von der CO<sub>2</sub>-Komponente in lageunempfindlichen, raumsparenden Apparaten zu befreien. Als Absorptionsmittel zur Absorption von CO<sub>2</sub> bot sich Alkazidlauge\* an, da diese sich mit relativ geringem Energieaufwand regenerieren läßt (siehe auch Kapitel 3.4).

Tabelle 5 zeigt die Stoffwerte der Alkazidlauge M [46]

Tabelle 5

Physikalische Daten von Alkazidlaugen (M) [46]

Die Daten unter 1. bis 4. beziehen sich auf Alkazidlauge der Dichte  $d = 1,17 \text{ g/cm}^3$ , beladen mit ca.  $6 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3 \text{ Lauge}$ . Unter 5. sind Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der Dichte und unter 6. der Einfluß der CO<sub>2</sub>-Beladung angegeben.

| Alkazidlauge               | °C     | $\eta$                             |
|----------------------------|--------|------------------------------------|
| 1. Viskosität $\eta$       | 20     | $8,15 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ |
|                            | 40     | $4,08 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ |
|                            | 60     | $2,47 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ |
|                            | 80     | $1,70 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ |
|                            | 100    | $1,23 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ |
|                            | °C     | $c_p$                              |
| 2. Spezifische Wärme $c_p$ | 20-60  | $3,2 \cdot 10^{-3} \text{J/kg K}$  |
|                            | 20-80  | $3,28 \cdot 10^{-3} \text{J/kg K}$ |
|                            | 20-100 | $3,46 \cdot 10^{-3} \text{J/kg K}$ |

---

\*Alkazidlauge ist der Firmenname der BASF für die wässrige Lösung des Kaliumsalzes der  $\alpha$ -Methyl-Amino-Propionsäure

|                            | $^{\circ}\text{C}$ | $\lambda$    |
|----------------------------|--------------------|--------------|
| 3. Wärmeleitzahl $\lambda$ | 20                 | 1,675 J/mh K |
|                            | 40                 | 1,632 J/mh K |
|                            | 60                 | 1,591 J/mh K |
|                            | 80                 | 1,55 J/mh K  |
|                            | 100                | 1,507 J/mh K |

|                            | $^{\circ}\text{C}$ | $G$                                 |
|----------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 4. Oberflächenspannung $G$ | 30                 | 4,94 $\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$ |

|                                             | $^{\circ}\text{C}$ | $\rho$                  |
|---------------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 5. Temperaturabhängigkeit der Dichte $\rho$ | 20                 | 1,187 g/cm <sup>3</sup> |
|                                             | 40                 | 1,176 g/cm <sup>3</sup> |
|                                             | 60                 | 1,164 g/cm <sup>3</sup> |
|                                             | 80                 | 1,150 g/cm <sup>3</sup> |
|                                             | 100                | 1,135 g/cm <sup>3</sup> |

|                                                                                                      | $\frac{\text{Vol. CO}_2}{\text{Vol. Lauge}}$ | $\rho (d_{20})$         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| 6. Einfluß der CO <sub>2</sub> -Beladung auf die Dichte von Alkazidialauge bei 20 $^{\circ}\text{C}$ | 6                                            | 1,170 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 10                                           | 1,181 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 15                                           | 1,189 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 20                                           | 1,196 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 25                                           | 1,208 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 30                                           | 1,210 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 35                                           | 1,217 g/cm <sup>3</sup> |
|                                                                                                      | 40                                           | 1,224 g/cm <sup>3</sup> |

Ihre Zweckmäßigkeit bei niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken begründen Bartolome, Friz und Schröder in [47] durch die niedrige Dissoziationskonstante der Alkazidlauge in einem weiten Arbeitsbereich.

Bild 33 zeigt die Gleichgewichtspartialdrücke des  $\text{CO}_2$ -s über der Alkazidlauge M [46] abhängig von der Beladung der Lauge an  $\text{CO}_2$ .

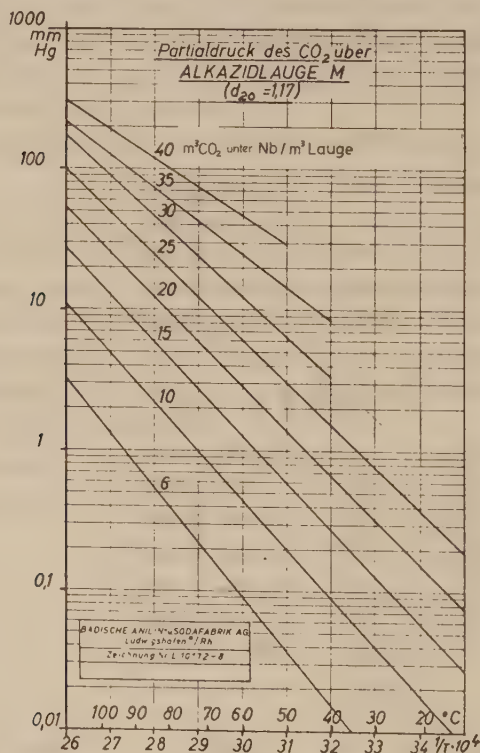


Bild 33

Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -s über der Alkazidlauge M bei verschiedenen Beladungen der Lauge mit  $\text{CO}_2$ . [46]

Bild 34 zeigt die Gleichgewichtsdiagramme nach [47] für Alkazidlauge und anderen Absorptionsmitteln. Aus dem Diagramm ist die auf Grund der kleinen Dissoziationskonstanten der Alkazidlauge erreichte gute, in einem weiten Bereich nahezu gleichbleibende Absorptionsfähigkeit ersichtlich. Dieser Sachverhalt kann auch aus den Diagrammen der Bilder 33 und 35 abgeleitet werden.

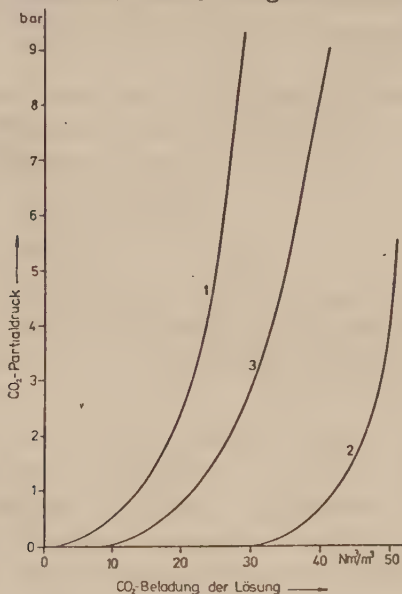


Bild 34 Vergleich der Gleichgewichtspartialdrücke von verschiedenen Absorptionsmitteln nach [43]

- 1 bei großer Dissoziationskonstante (Lösung von sekund. Kaliumphosphat),
- 2 bei kleiner Dissoziationskonstante (Lösung von Alkazid DIK) (bei der Alkazidlauge M verläuft die Kurve noch flacher als bei der Alkazidlauge DIK),
- 3 bei mittlerer Dissoziationskonstante (Lösung von Kaliumselenit).

Industriell wird die Alkazidlauge in einem Beladungsbe-  
reich von  $15 - 40 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3$  Lauge eingesetzt. Höhere Beladun-  
gen erhöhen die Korrosivität der Lauge und die Gefahr  
der Salzbildung. Niedrigere Beladungen erfordern einen  
hohen Energieaufwand zur Regeneration der Lauge (siehe  
Punkt 3.4). Die in [46] angegebene Abhängigkeit der ab-  
sorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge von der Absorptionszeit ist in  
Bild 35 aufgetragen.

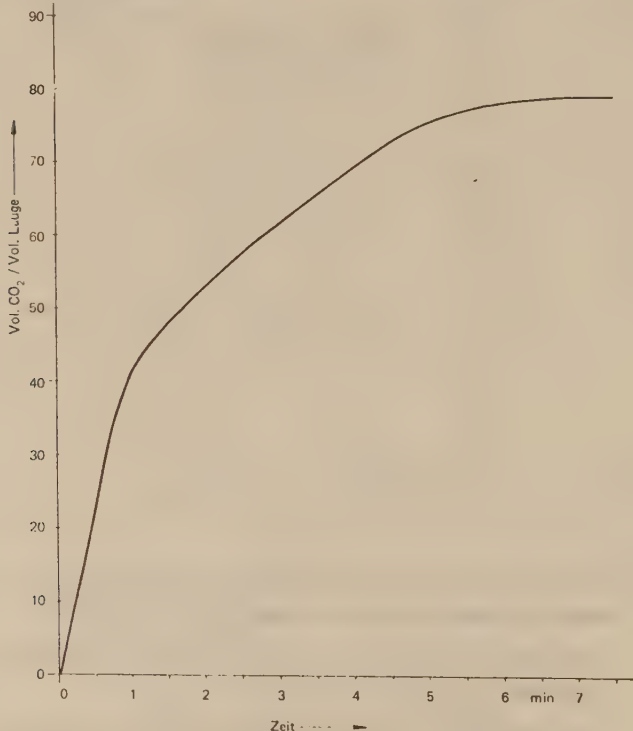


Bild 35

Abhängigkeit der absorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge von der  
Absorptionszeit

Der Knick in der Kurve bei höheren Beladungen hat seine  
ursache in dem Übergang der  $\text{CO}_2$ -Bindung von der Karbo-  
nat- zur Hydrogenkarbonatbindung [47] .

### 3.3 Numerische Berechnung für die theoretische Bodenzahl bei der Absorption

Für eine numerische Berechnung der Absorption in Alkaidlauge wurde eine durch Degression gewonnene Beziehung zur Darstellung der in Bild 33 angegebenen Gleichgewichtslinien entwickelt.

Diese Beziehung

$$y = 6.67 \cdot x^{2.36} \exp\left(-\frac{5000}{T} - 13\right) \cdot s \quad (43)$$

für  $y$  = Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -s über der Lauge in  $\text{N/m}^2$

$x$  = Beladung der Lauge in  $\text{m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3\text{Lauge}$

$T$  = Temperatur der Lauge in  $^\circ\text{K}$

$$s = f(x) = 2.1 - \frac{x}{34} \quad (44)$$

wurde iterativ ermittelt.

Der Korrekturfaktor  $s$  ergibt sich daraus, daß das  $\text{CO}_2$  in der Alkaidlauge durch zwei verschiedene Reaktionen, die Karbonat- und die Hydrogenkarbonatbildung, aufgenommen wird.

Die Absorption ist nicht isotherm. Vielmehr kommt es während der Absorption zu einer Temperaturerhöhung durch die Absorptionswärme. Die Absorptionswärme, die in Bild 36 nach Angaben der BASF gezeichnet wurde, wird durch folgende eigene empirische Gleichung angenähert:

$$q = 942 - 6,98 x - 0,00268x^2 \quad (45)$$

mit  $q$  = Absorptions- bzw. Desorptionswärme in  $\text{Wh/m}^3$  unter Normalbedingungen.

Mit der Näherungsgleichung (43) läßt sich die theoretische Stufenzahl eines Absorbers berechnen, indem die gewünschte Endkonzentration der Lauge  $x$  in die Gleichgewichtskurve

$$y = x^{2.36} \cdot \exp\left(-\frac{5000}{T} - 13\right) \cdot \left(2,1 - \frac{x}{34}\right)$$

eingesetzt wird und die Konzentration der Lauge auf dem nächsthöheren Boden nach der Materialbilanzbeziehung

$$x = x_e - (y_0 - y) \cdot \frac{G}{L} \quad (46)$$

wobei  $y_0$  die Gaseintrittskonzentration

$x_e$  die Laugenaustrittskonzentration und

$\frac{G}{L}$  das Gas- zu Laugen-Verhältnis ist,

unter der Bedingung des sich einstellenden Gleichgewichtes ermittelt wird.

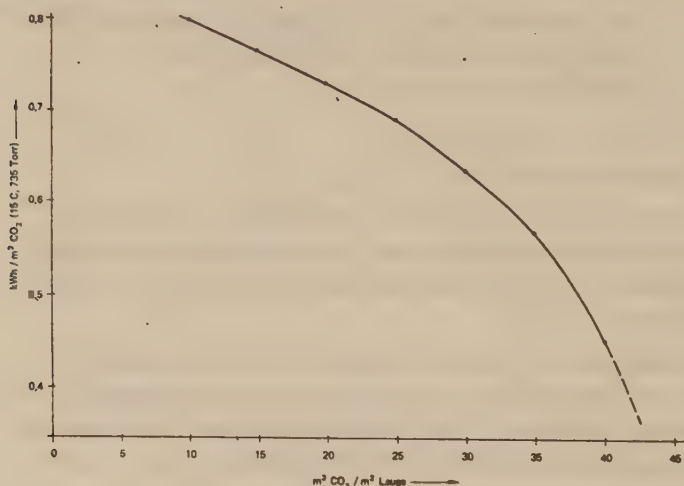


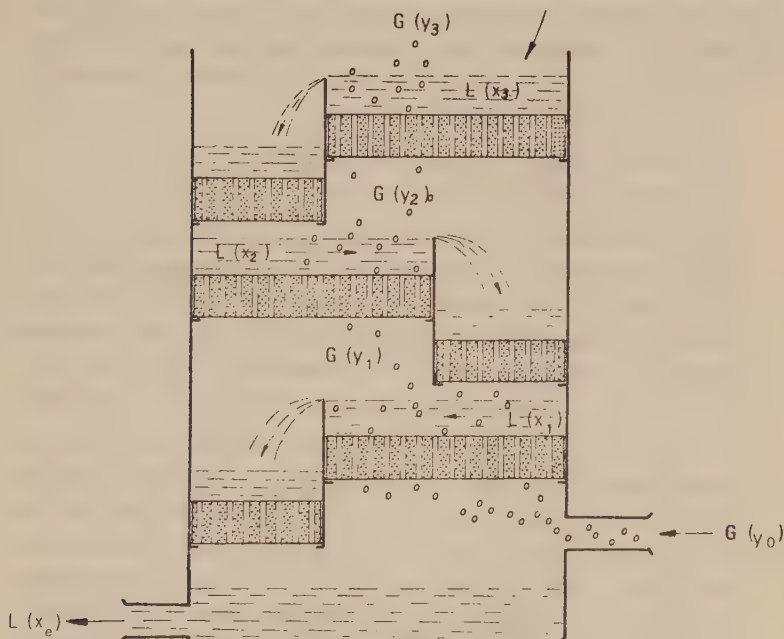
Bild 36 Desorptionswärme der Alkazidlauge M

$$\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$$

Die Berechnung der theoretischen Stufenzahl erfolgt von Stufe zu Stufe aufwärts, bis die gewünschte Gasendkonzentration erreicht ist. Bild 37 zeigt das Schema der Absorptionskolonne mit den einzelnen Stoffströmen bei Gegenstromschaltung. Bild 38 enthält eine zeichnerische Auswertung der obigen Gleichung für 1 bar und einer Laugenbeladungsdifferenz von  $(15 - 40) \text{ m}^3 \text{ CO}_2 / \text{m}^3 \text{ Lauge}$ , 25 %  $\text{CO}_2$  im Gas und einem  $G/L$  von 100 für den isothermen

Fall, daß die entstehende Absorptionswärme an die Umgebung abgegeben wird.

In dieser Rechnung lassen sich auch beliebige andere Drücke, Temperaturen und Beladungsdifferenzen berücksichtigen.



$y_0 = \text{CO}_2\text{-haltiges Gas}$

$y_1 = \text{Partialdruck des Gases über der beladenen Lauge}$

$L(x_e) = \text{Endbeladung}$

Bild 37 Stoffströme bei der Absorption

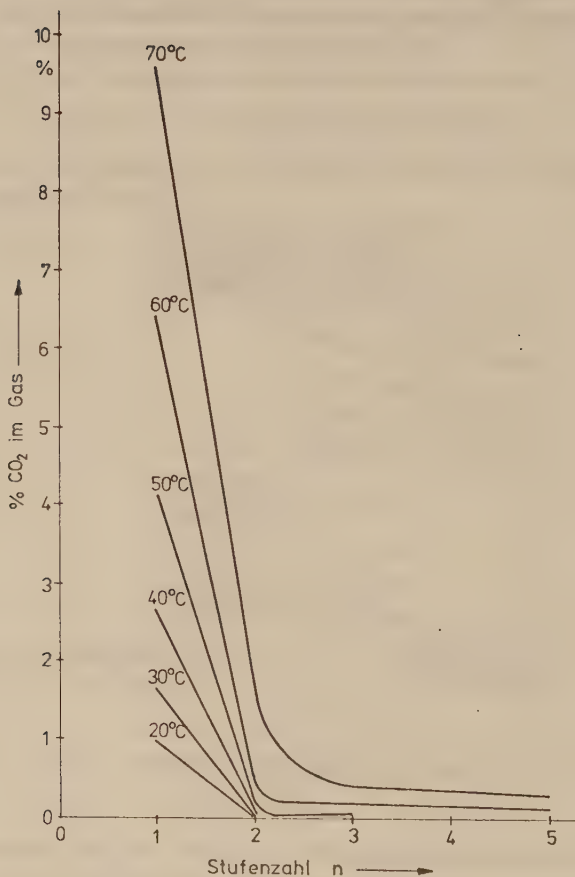


Bild 38 Auswertung der numerischen Stufenzahlberechnung für Normaldruck (1bar) und einer Beladungsdifferenz von  $15 - 40 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3$  Lauge für den isothermen Fall der vollständigen Abgabe der Reaktionswärme an die Umgebung und Temperaturübereinstimmung von Gas und Lauge.

### 3.4 Numerische Berechnung für die theoretische Bodenzahl bei der Desorption

Auch für die Desorptionsberechnung ist die Gleichung (43) maßgebend. Bei der numerischen Durchrechnung wird die gewünschte Laugenendkonzentration in diese Gleichung eingesetzt und so die Anreicherung des reinen Dampfes mit  $\text{CO}_2$  errechnet. Der noch in der Lauge enthaltene  $\text{CO}_2$ -Anteil in der nächsthöheren Stufe errechnet sich wiederum aus der Materialbilanz

$$x = x_e + y \cdot \frac{D}{L} \quad (47)$$

mit  $x_e$  = Endbeladung nach der Desorption

$y$  = Partialdruck an  $\text{CO}_2$  aus Gleichung (43)

Stufenweise wird dann die Berechnung fortgesetzt, bis die Beladung der in die Desorption eingegebenen Lauge erhalten wird. Aus dem Dampf- zu Lauge-Verhältnis, der Beladungsdifferenz und der Desorptionswärme (siehe Bild 36) läßt sich aufbauend auf dieser Rechnung der Energiebedarf je  $\text{m}^3$  desorbiertes  $\text{CO}_2$  bestimmen.

Für den theoretisch einfachsten Fall der Zufuhr der Desorptionswärme auf jedem Boden, also konstantem Dampf- zu Laugen-Verhältnis und konstanter Dampf- und Laugentemperatur sind die sich aus dieser Rechnung ergebenden Abhängigkeiten von der Endbeladung und des benötigten Dampf- zu Laugen-Verhältnisses von der theoretischen Stufenzahl für die Desorptionstemperaturen 90, 100 und  $110^\circ \text{C}$  bei Desorption mit  $\text{CO}_2$ -freien Dampf in den Bildern 39 - 41 aufgetragen.

Der Wärmebedarf zur Desorption des  $\text{CO}_2$ -s errechnet sich für diesen Fall aus dem Wärmebedarf für den Desorptionsdampf, der Aufheizung der Lauge entsprechend den Wärmetauscherverlusten, der Wärmeabgabe an die Umgebung und dem mittleren integralen Desorptionswärmebedarf nach der Beziehung

$$q_{im} = \frac{1}{x_a - x_e} \int_{x_e}^{x_a} (942 - 6,98 x - 0,00268 x^2) dx \quad (48)$$

$q_{im}$  = mittlere integraler Desorptionswärmebedarf in  $\text{Wh/m}^3 \text{CO}_2$

Ein Beispiel der Berechnung der Bodenzahl unter Berücksichtigung der Deckung der Desorptionswärme durch Kondensation von Desorptionsdampf und der sinkenden Kondensationstemperatur des Dampfes erfolgt im Anhang.

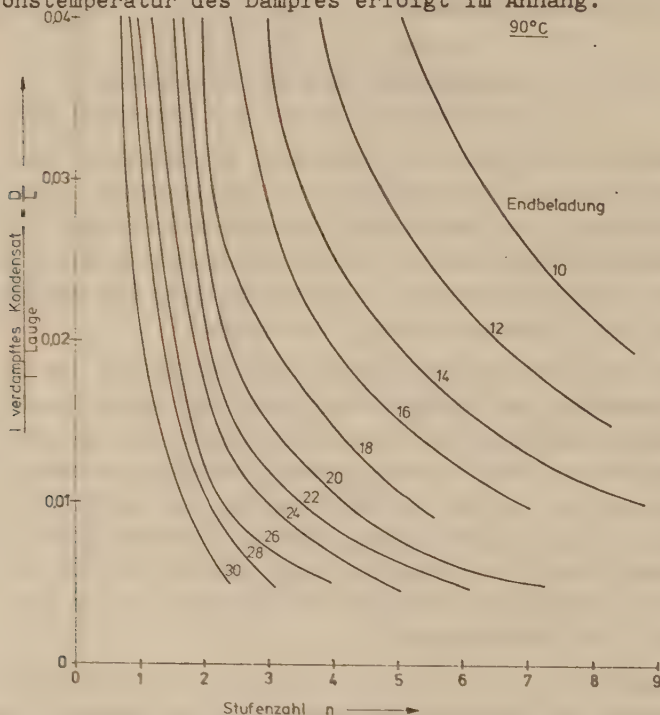


Bild 39 Bestimmung der theoretischen Stufenzahl bei der Desorption mit einer Ausgangsbeladung von  $45 \text{ m}^3 \text{CO}_2/\text{m}^3$  Lauge bei  $90^\circ \text{C}$  konstanter Desorptionstemperatur und konstanten Dampf- zu Laugen-Verhältnis in der Kolonne

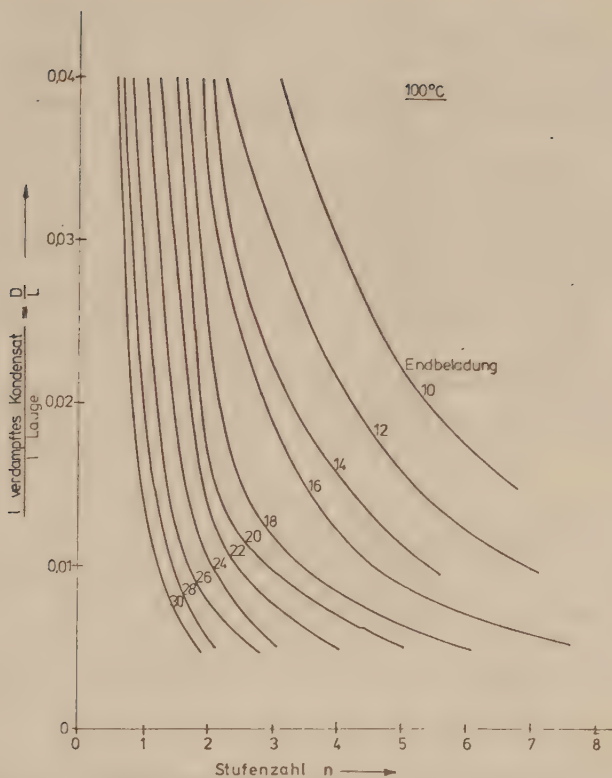


Bild 40 Bestimmung der theoretischen Stufenzahl bei der Desorption mit einer Ausgangsbeladung von  $45 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3$  Lauge bei  $100^\circ$  konstanter Desorptionstemperatur und konstantem Dampf- zu Laugen-Verhältnis in der Kolonne

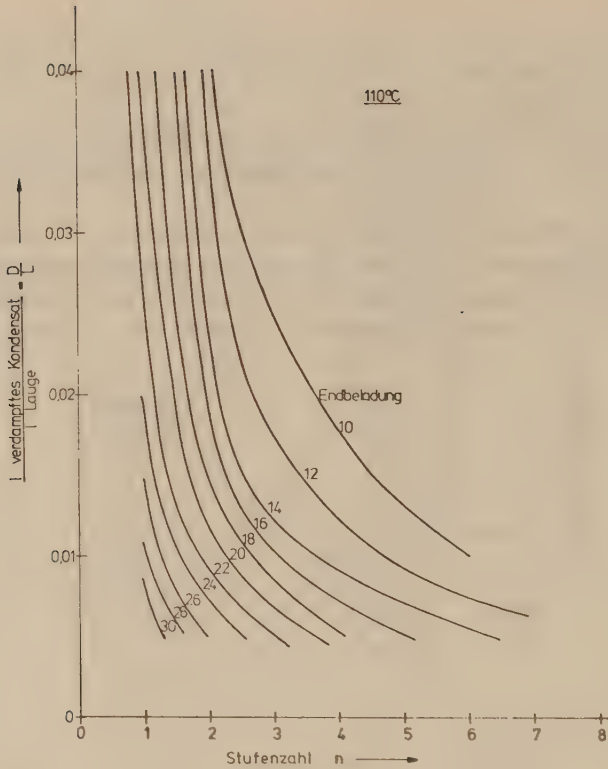


Bild 41 Bestimmung der theoretischen Stufenzahl bei der Desorption mit einer Ausgangsbeladung von  $45 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3 \text{ Lauge}$  bei  $110^\circ \text{C}$  konstanter Desorptionstemperatur und konstantem Dampf- zu Laugen-Verhältnis in der Kolonne

### 3.5 Ermittlung des Bodenwirkungsgrades bei der Absorption

#### 3.5.1 Einfluß von Gleich- und Gegenstromführung von Gas und Lauge

Durch die niedrige Dissoziationskonstant der Alkalilauge ergibt sich eine schnelle Reaktion mit dem  $\text{CO}_2$  und damit eine Stofftransportabhängigkeit der Absorption bei hoher Partialdruckdifferenz zwischen dem Gleichgewichtspartialdruck und dem Partialdruck des  $\text{CO}_2$  -s im Gas.

Nach [48] sind bei diesen Verhältnissen, bei denen die Transportgeschwindigkeit kleiner oder gleich der Umsetzungsgeschwindigkeit

$$r_{\text{Transp}} \leq r_{\text{Chem}}$$

ist, folgende Abhängigkeiten der Absorptionssgeschwindigkeit gegeben:

- von der Größe der Grenzfläche zwischen den Phasen
- von der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktanten zum Grenzfilm hin und der Diffusionsgeschwindigkeit in diesen hinein
- von der Transportgeschwindigkeit der entstandenen Produkte aus der Reaktionszone in die Hauptmasse der Phase.

Eine Beeinflussung dieser Größen hinsichtlich eines verbesserten Stofftransportes ist möglich durch den veränderten Stofftransport bei Gleichstromführung gegenüber der Gegenstromführung. Bei Gleichstrom wird, wie in 2.7 erwähnt, gegenüber der Gegenstromführung noch ein weiterer Stoffaustauschmechanismus wirksam durch das Mitreißen der Lauge durch die Bohrungen des Bodens mit dem Gas.

Der Einfluß dieses Effektes wird aus Bild 40 ersichtlich.

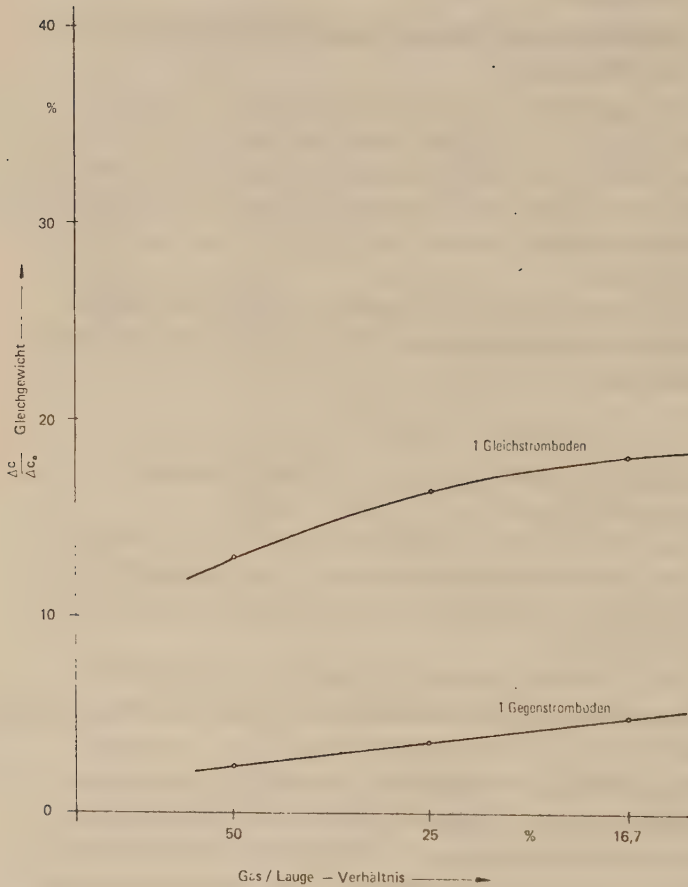


Bild 42

Vergleich eines Gleichstrom- und eines Gegenstrombodens  
mit einer Wehrhöhe von 1 cm in ihrer Absorptionswirkung  
bei Alkazidlauge und Atmosphärendruck  
bei 24 m<sup>3</sup> Gas mit 25 % CO<sub>2</sub> / 1 Lochsteinplatte · h  
(1 m<sup>3</sup> Gas / 40 cm<sup>3</sup> Lochsteinplatte h)

Die unterschiedliche Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration eines Gases bei Betrieb eines Gleich- und eines Gegenstrombodens unter gleichen Bedingungen (1 cm Höhe der Lauge über dem Boden) wurde verglichen mit der theoretisch möglichen Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und dieses Verhältnis auf der Ordinate aufgetragen. Wesentlich für den starken Einfluß des Mitreißen der Lauge durch den Boden bei Gleichstromführung ist, daß diese mitgerissene Lauge den Strömungswiderstand der blasenden Bohrungen erhöht und dadurch mehr Bohrungen zum Blasen angeregt werden, wodurch eine größere Grenzfläche zwischen den Phasen entsteht.

### 3.5.2 Einfluß der Anzahl der übereinander liegenden Platten im Gleichstrom

Beim Hintereinanderschalten mehrerer Böden im Gleichstrom (siehe Bild 14) ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad entsprechend:

$$\eta_{n \text{ Steine}} = 1 - (1 - \eta_{1 \text{ St}})^n \quad (49)$$

Durch die Möglichkeit einer platzsparenden Anordnung der Böden im Gleichstrom kann trotz der im vorigen Kapitel gezeigten niedrigen Bodenwirkungsgrade eines Bodens bei der Absorption von  $\text{CO}_2$  in Alkacidlauge bei Normaldruck ein großer Gesamtwirkungsgrad in einer relativ kleinen Absorptionseinheit erzielt werden. Bild 43 zeigt das Schema eines Gleichstromabsorptionsturmes mit 56 hintereinander geschalteten Platten.

Die Räume LS sind Kammern entsprechend den auf Bild 43 sichtbaren Waschtürmen, in denen 10 bis 13 Lochsteinplatten übereinander angeordnet sind und die von Gas und Lauge im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt werden.

Die Räume S sind Ablaufschächte, die von oben nach unten von Gas und Lauge durchströmt werden und dafür sorgen, daß der nächsten Kammer Gas und Lauge von unten zugeführt werden. Die Kammer 6 ist nur zu einem kleinen Teil mit Lochsteinplatten gefüllt, um eine Trennung von Gas und Lauge innerhalb des Waschturmes zu ermöglichen.

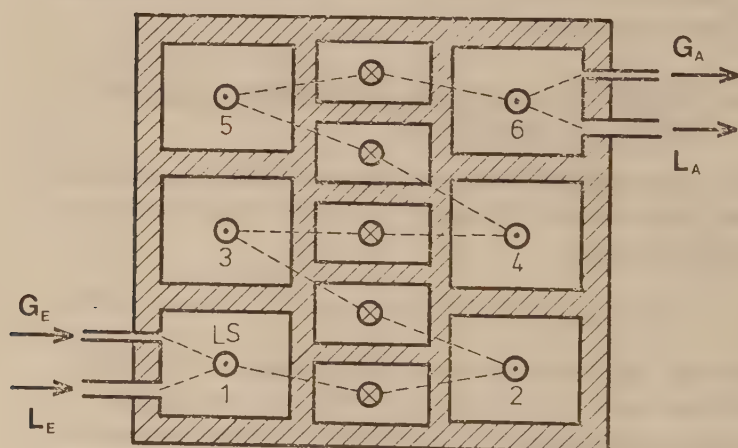


Bild 43 Anordnung von 56 Lochsteinplatten als Absorptionsböden im Gleichstrom in 6 Kammern

Mit diesen Blöcken wurde je nach Aktivität der Lauge ein Bodenwirkungsgrad in Übereinstimmung mit der Beziehung (49) von 90 bis 99 % gemessen.

Bild 44 zeigt eine Laborausführung einer Gasreinigungsanlage für  $8 \text{ m}^3$  Gas mit 25 %  $\text{CO}_2$  je Stunde mit Gleichstromabsorptionstürmen entsprechend Bild 43.

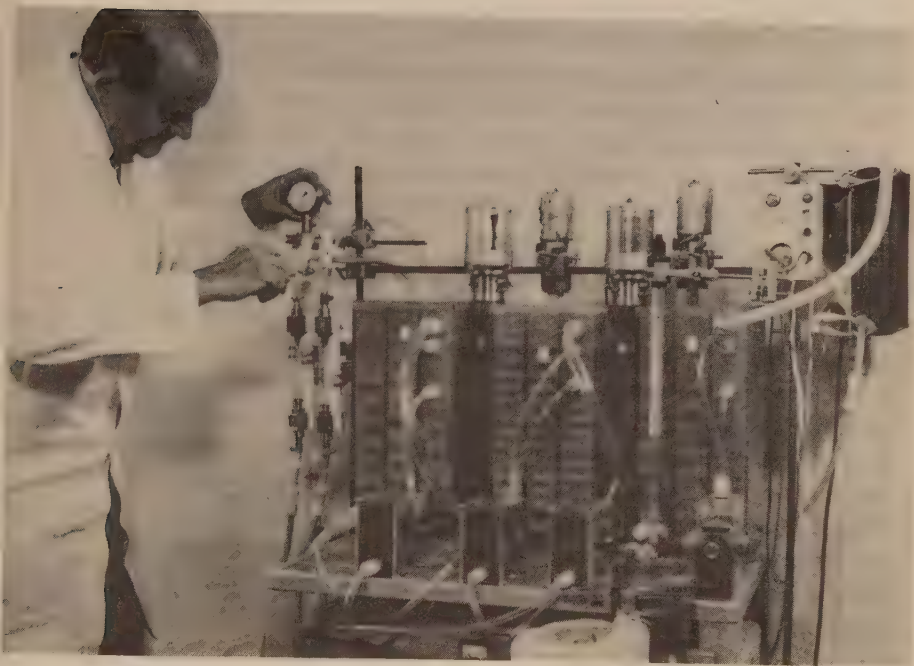


Bild 44 Laborausführung einer dreistufigen Gasreinigungsanlage für  $8 \text{ m}^3$  Gas/h mit 25 %  $\text{CO}_2$

Die Türme sind untereinander durch Pumpen im Gegenstrom geschaltet, so daß auch der trenntechnisch günstige Aspekt einer Gegenstrom-Betriebsweise ausgenutzt ist.

Außer dem inneren Gas-Flüssigkeits-Scheider sind jeweils noch für jeden Turm ein Abscheider vorgeschaltet, um bei schäumender Lauge, wie sie bei höherer Beladung ent-

steht, eine ausreichende Trennung zu erzielen. Für die Desorption der Lauge wurde in einer späteren Ausführung der Anlage ein Gegenstromturm nachgeschaltet. In dieser Anlage wurde die Desorption in dem dritten Turm durchgeführt.

### 3.5.3 Einfluß der Laugentemperatur

Mit steigender Absorptionstemperatur verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration über der Lauge zu höheren  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen. Dadurch wird die treibende Konzentrationsdifferenz zwischen Gas und Lauge kleiner und der Einfluß der im Gleichgewicht ebenfalls vorhandenen Desorptionsreaktion größer.

Bild 45 zeigt diesen Einfluß der Desorptionsreaktion.

Diese beeinflusst die Absorptionsfähigkeit der höher beladenen Lauge bei höherer Temperatur, wodurch die Gleichgewichtseinstellung der beladenen Lauge mit steigender Beladung bei immer niedrigeren Temperaturen von den Werten der unbeladenen Lauge abweicht. Überraschend bei diesem Diagramm ist, daß die Beladung der Lauge die Transportvorgänge in der Lauge nicht beeinflusst, wodurch die Werte bei niedriger Temperatur übereinstimmen, was auf einen überwiegenden Einfluß der Phasengrenzfläche schließen läßt.

### 3.5.4 Einfluß des Gas- zu Lauge-Verhältnisses

Die in Bild 45 dargestellten Kurven zeigen auch den Einfluß des Gas- zu Laugen-Verhältnisses. Durch den höheren Laugenanteil steigt die mittlere Partialdruckdifferenz zwischen dem Gas und der Phasengrenzfläche. Der große Einfluß des Gas- zu Laugen-Verhältnisses zeigt, daß der Abtransport der an der Laugenoberfläche reagierenden Teilchen ebenfalls einer der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren ist. Ein größerer Anteil transportierter Lauge wirkt sich bei Gleichstromführung auch hinsicht-

lich der Vergrößerung der Phasengrenzfläche aus, da mehr Flüssigkeit durch die Bohrung transportiert wird. Dadurch erhöht sich der Strömungswiderstand der blasen- den Bohrungen und damit werden mehr Bohrungen zum Blasen angeregt.

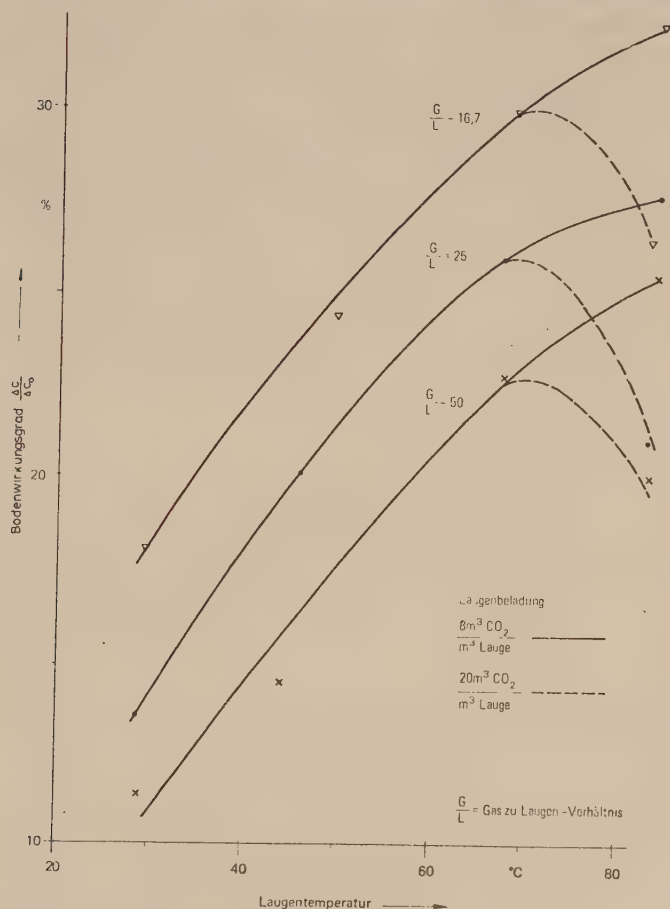


Bild 45 Einfluß der Absorptionstemperatur, des Gas- zu Laugen-Verhältnisses und der Beladung auf die Absorption von  $\text{CO}_2$  mit Alkaidlauge in Lochsteinplattenkolonnen.

### 3.5.5 Einfluß der Laugenbeladung

Bild 46 zeigt für einen Gleichstromturm mit 8 Gleichstromböden hintereinander beim Einsatz unterschiedlich beladener Lauge den Einfluß der Laugenbeladung auf den Bodenwirkungsgrad.

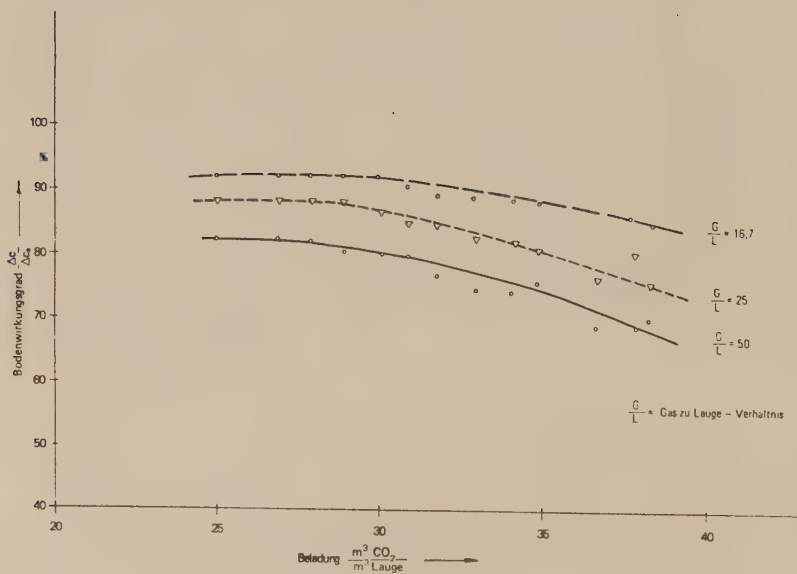


Bild 46 Einfluß der Beladung auf die Absorption von  $\text{CO}_2$  durch Alkaidlauge

Der Einfluß zeigt sich um so eher, je höher das Gas- zu Laugen-Verhältnis ist. Dieses Verhalten deutet auf eine Zunahme der Belegung der Phasengrenzfläche mit beladenen Teilchen der Lauge bei höherem Gas- zu Lauge-Verhältnis hin und damit auf einen bestimmenden Einfluß der Transportverhältnisse in der Lauge.

Aus der beschriebenen Abhängigkeit kann somit qualitativ der im Kapitel 3.5.1 dargelegte Zusammenhang bestätigt werden. Es werden spezielle Einflüsse der Arbeitsweise der Lochsteinplatte vor allem hinsichtlich der Gleichstromschaltung bei Reaktionen sichtbar, auf die der Zusammenhang

$$r_{\text{Transp}} \quad \begin{matrix} < \\ = \end{matrix} \quad r_{\text{Chem}}$$

zutrifft.

### 3.6 Ermittlung des Bodenwirkungsgrades bei der Desorption

Problematisch für die Desorptionsmessungen im kleinen Maßstab war die Überhitzungs- und Luftempfindlichkeit der Lauge, die bei Temperaturen oberhalb von 130 °C generell und bei tieferen Temperaturen bei Anwesenheit von Sauerstoff irreversibel durch Zerfall geschädigt wird.

Bild 47 zeigt einige Messungen über die Abnahme der Laugenbeladung von Kopf bis zum Sumpf einer Kolonne mit einem Bodenabstand von 5,0 cm.

Ein Vergleich solcher Kurven, wie sie Bild 47 zeigt, mit den in 3.3 angegebenen Beziehungen für die Ermittlung der Konzentration über den Böden bei Gleichgewichtseinstellung ermöglicht die Berechnung des Bodenwirkungsgrades.

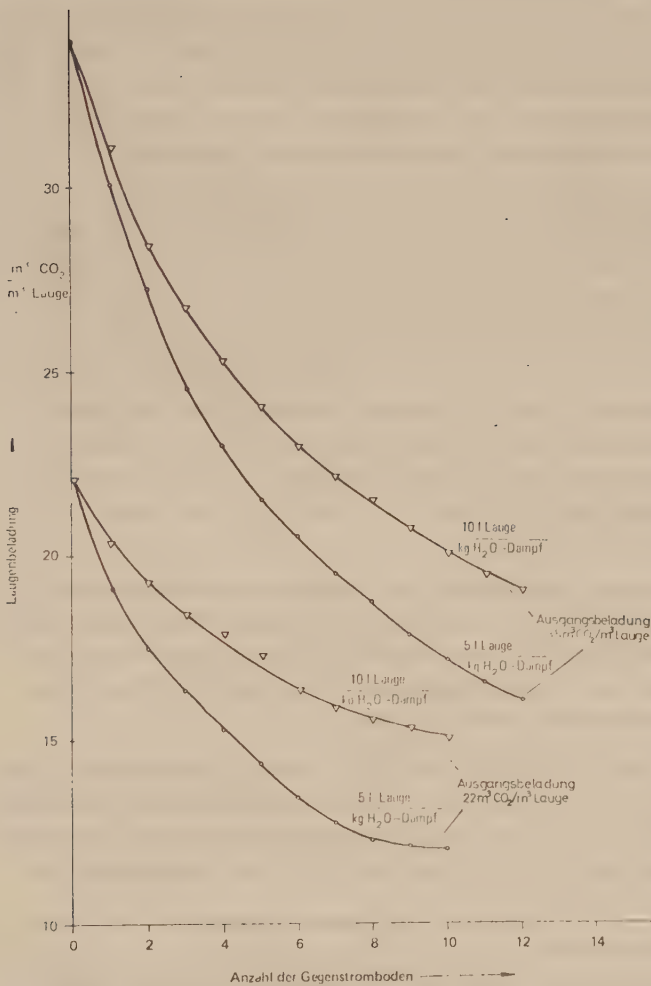


Bild 47 Gemessene Desorptionswerte von Alkaidlauge im Gegenstrom

### 3.7 Diskussion der Einsatzmöglichkeiten für Lochsteinplatten als Kolonnenboden

Obwohl die Lochsteinplatte als Kolonnenboden der Trenntechnik nur bei der Absorption und nur bis zu einer Bodenfläche von  $0,01 \text{ m}^2$  eingesetzt wurde, lassen sich für die Zweckmäßigkeit des Einsatzes solcher Böden auf Grund der Messungen Anwendungsgebiete ableiten.

- Die Lochsteinplatte ist ein Kolonnenboden mit einer zusätzlichen Austauschfläche im Boden, die besonders bei Kolonnen geringer Leistung und geringen Durchmessers sowie geringerer Wehrhöhe vorteilhaft ist; es werden wesentlich höhere Bodenwirkungsgrade als z.B. bei einer Glockenbodenkolonne erreicht. \*
- Der nahezu gleichbleibende Druckverlust bei Durchsatzänderung und die durch Kapillarkräfte ermöglichte Lageunempfindlichkeit ermöglicht ihren Einsatz in transportablen Anlagen und hoher kurzzeitiger Belastungsänderungen.
- Durch die Möglichkeit der raumsparenden Anordnung von Lochsteinplatten in Gleichstromkolonnen können solche Kolonnen in all denjenigen Fällen eingesetzt werden, wo mit herkömmlichen Kolonnen nur sehr kleine Bodenwirkungsgrade erreicht werden.
- Die Lochsteinplatte hat sich auch in Anwendungsfällen bewährt, wo neben einer Vermischungswirkung auch die katalytische Wirkung des Lochsteinplattenmaterials benötigt wird (Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Gewinnung von Sauerstoff).

---

\* Die Erfassung des Bodenwirkungsgrades einer Labor-glockenbodenkolonne war auf Grund seiner geringen Absorptionswirkung schwierig, so daß hier nur zu dieser qualitativen Aussage gekommen werden konnte.

Wie in dem letzten Anwendungsfall kann eine zusätzliche Wirkung der Lochsteinplatte, z.B. ihre Porosität, auch für die Wirksamkeit der biologischen Reinigung bei Belebung von Abwasser in Lochsteinplattentürmen von Vorteil sein. Dieser Anwendungsfall wurde allerdings noch nicht erprobt.

Generell wird die Lochsteinplatte durch den möglichen geringen Bodenabstand und die zusätzliche Vermischungswirkung in dem Boden auch über die erwähnten Anwendungsfälle hinaus für eine Reihe weiterer Anwendungsfälle diskutabel sein. Die leichte Handhabbarkeit der Lochsteinplatte bei der Untersuchung in Laboranlagen dürfte dabei die Gewinnung der dazu notwendigen experimentellen Daten erleichtern.

#### 4. Die Lochsteinplatte als Katalysatorträger

##### 4.1 Diskussion von in der Literatur beschriebenen Arbeiten über katalytische Wandreaktionen

Die geometrisch definierte Form des Rohres und seine Bedeutung in der Nachverbrennungstechnik in Form der Wabenkeramik haben mehrere Autoren [49] bis [56] veranlaßt, katalytische Wandreaktionen, insbesondere an der Rohrrinnenwand, zu untersuchen. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um einfache und eindeutig verlaufende Reaktionen, die nur beschränkt aussagefähig für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte gemischt exotherm und endotherm verlaufende Benzinvergasungsreaktion sind.

Boettger und Fetting berichten in [49] über die Nickel-tetrakarbonylzerfallreaktion, einer Reaktion erster Ordnung mit eindeutigem Verlauf durch heterogene Wandreaktion in einem Ringspalt. Die im Bereich von 70 - 200 °C untersuchte Reaktion durchläuft dabei 3 Zonen:

- den kinetischen Bereich bis 100 °C,
- den Übergangsbereich mit teilweise Diffusionseinfluß bis 160 °C und
- darüber den diffusionsgehemmten Bereich.

Diese 3 Zonen werden besonders im  $\lg k'_{\text{eff}} - 1/T$  - Diagramm sichtbar.

Bild 48 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit einer durch Filmdiffusion behinderten Reaktion.

Im Bild 48 können folgende Zonen unterschieden werden:

- eine Zone A bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit (hoher Temperatur), bei der die Bruttoumsetzung der Komponenten langsamer erfolgt als die eigentliche chemische Reaktion am Katalysator. Somit ist die Filmdiffusion durch die Grenzschicht in der unmittelbaren Nähe des Katalysators, die eine laminare Strömung besitzt, der für den Gesamtumsatz geschwindigkeitsbestimmende Fak-



In dieser Zone ist besonders die Poren- und Oberflächendiffusion von starkem Einfluß.

Bild 49 und Bild 50 zeigen diese Verhältnisse bei der in [49] untersuchten Zerfallreaktion von Nickeltetracarbonyl.

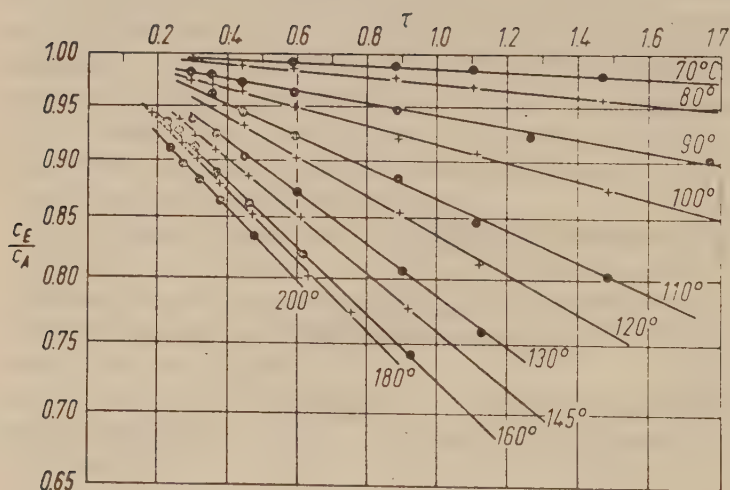


Bild 49 Gemessene Abhängigkeit des Verhältnisses der End- zur Ausgangskonzentration ( $c_E/c_A$ ) von der Verweilzeit  $\tau$  in der Reaktionszone bei verschiedenen Temperaturen [49]

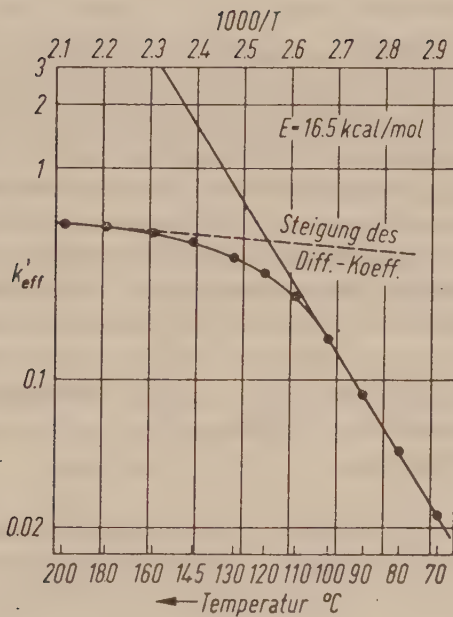


Bild 50 Gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k'_{eff}$  als Funktion der reziproken Temperatur  $1/T$  [49]

Diese Form der Diagramme ermöglicht eine Auswertungsmethode, die auch für die in Kapitel 4.3 beschriebenen Benzinvergasungsreaktionen Aussagen liefert.

Bräuer und Fetting untersuchen in [50] chemische Reaktion und Stofftransport im Strömungsrohr bei der Äthylen-Hydrierung am Platin-Mohr-Kontakt. Hierbei handelt es sich ebenfalls nicht um eine reine Rohrwandreaktion, da der Kontakt als Platte in der Mitte des Strömungsrohres angebracht war. Im Bereich von 24 °C bis 162 °C wurde der gesamte Bereich zwischen Reaktions- und Diffusionshemmung erfaßt.

Bräuer und Fetting [51] behandeln in einer weiteren Arbeit den für die Lochsteinplatte besonders interessanten Fall des Stofftransportes bei Wandreaktion im Einlaufgebiet eines Strömungsrohres. Voraussetzung ihrer Arbeit ist jedoch eine Wandreaktion erster Ordnung und laminare Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung. Es werden die Damköhler Da II-Kennzahlen in Abhängigkeit von der dimensionslosen Verweilzeit nach einer Beziehung von Hottel und Fischbach [59] berechnet und Beziehungen für die näherungsweise Berechnung eines Umsatz-Verweilzeit-Diagrammes aus der Stoffübergangszahl angegeben. Experimentelle Ergebnisse dazu sind in dieser Arbeit nicht enthalten.

Mühle [52] erweitert die in [51] untersuchten Zusammenhänge auf Reaktion beliebiger Ordnung und vergleicht seine Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen von [50] .

Jeromin und Fetting [53] untersuchen wie Bräuer und Fetting [50] die Hydrierung von Äthylen am Platinkontakt im Ringspalt, wobei das Ziel der Untersuchung der gleichzeitige Stoff- und Wärmetransport bei einer Wandreaktion ist. Es werden im Gegensatz zu [50] Temperaturprofile des Katalysators in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, Ausgangskonzentration und Gaseintrittstemperatur unter den Bedingungen einer adiabatischen Reaktion und voller Diffusionshemmung gemessen. In

Anlehnung u.a. an [50] werden die Meßergebnisse ausgewertet und durch Einbeziehung der Thermodiffusion und Wärmestrahlung erweitert.

Brauer und Schmidt-Traub [59] beschäftigen sich ebenfalls wie [50] mit der heterogen katalytischen Reaktion und dem Stofftransport bei laminarer Strömung. Sie erweitern diese Beziehung auf Reaktionsordnungen von 0,5 bis 2,0 und tragen die örtlichen Konzentrationen für verschiedene Einlaufkennzahlen  $z = \frac{1}{Sc \cdot Re} \cdot \frac{x}{d}$  über der radialen Koordinate  $r' = \frac{r}{R}$  sowie die mittlere Konzentration für verschiedene Damköhlerzahlen und Reaktionsordnungen über der Einlaufkennzahl  $z$  auf.

Diese Ergebnisse sind auch von Brauer [55] mit verwendet worden, wobei er auch auf die heterogene chemische Reaktion bei turbulenter Rohrströmung sowie auf den gekoppelten Stoff- und Wärmeaustausch in Rohren eingeht. In Bild 51 bis Bild 55 sind seine Ergebnisdiagramme dargestellt.

Unter besonderer Berücksichtigung nicht-isothermer Reaktionen leitet Strickrodt [56] ein Diagramm für den Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit für heterogene, unimolekulare, raumbeständige Reaktionen 1. Ordnung ab.

Die Aussagen der erwähnten Arbeiten sind sehr speziell und erfassen nicht die Verhältnisse, die bei den Benzinvergasungsreaktionen auftreten. Besonders die experimentellen Aussagen dieser Literaturstellen sind durch Randbedingungen stark eingegrenzt. Zur Auswertung der gemischt endotherm und exotherm verlaufenden Benzinvergasungsreaktionen soll deshalb eine Auswertung in Anlehnung an [49] erfolgen. Von den darin diskutierten Bereichen ist besonders der Bereich der Diffusionshemmung interessant, da sich für diesen Bereich die meisten Anwendungsfälle ergeben. Außerdem läßt sich eine Beziehung für den Bruttoumsatz an Lochsteinplatten deduktiv entwickeln, die mit den Messungen gut übereinstimmt.

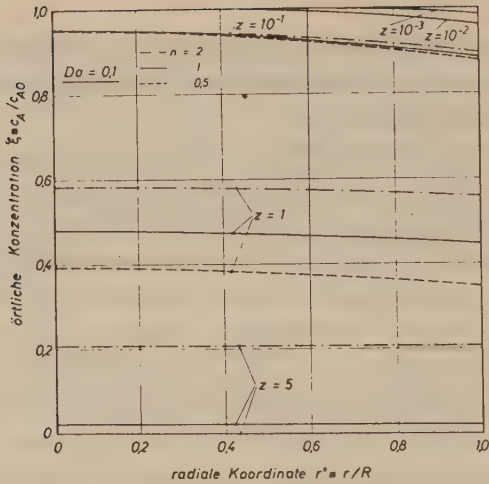


Bild 51 Konzentrationsprofile für Stoffübergänge in Rohren [51] für  $Da = 0,1$

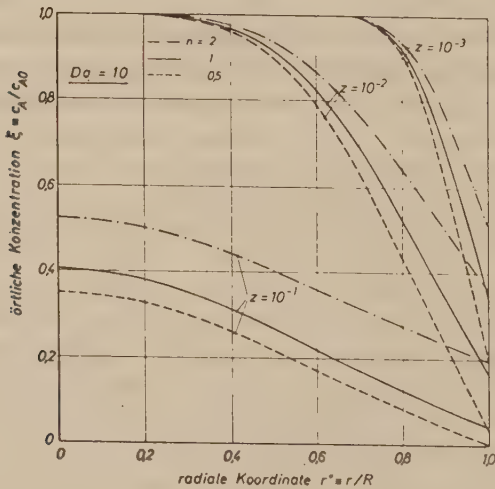


Bild 52 Konzentrationsprofile für Stoffübergänge in Rohren [51] für  $Da = 10$

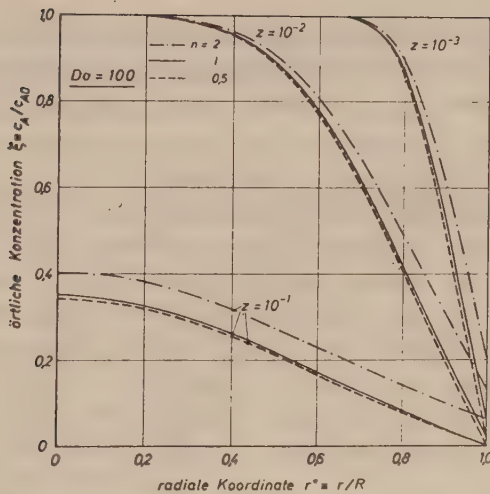


Bild 53 Konzentrationsprofile für Stoffübergänge in Röhren [51] für  $Da = 100$

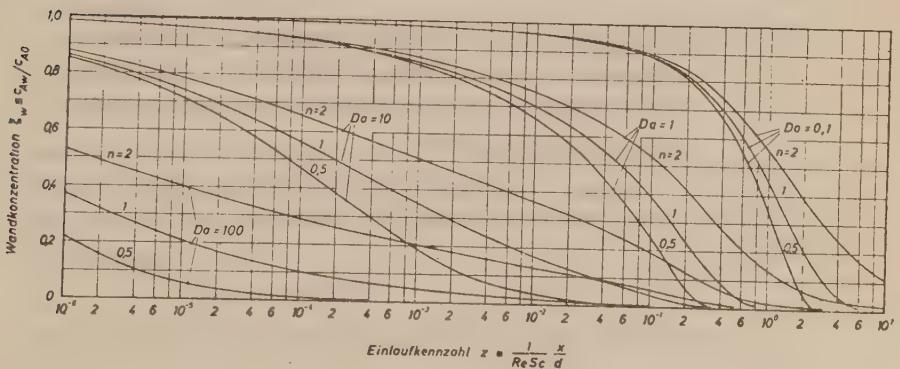


Bild 54 Bezogene Konzentration an der Rohrwand  $\xi_w$  abhängig von der Einlaufkennzahl  $z$ , bei verschiedenen Werten der Damköhler-Zahl  $Da$  und der Reaktionsordnung  $n$

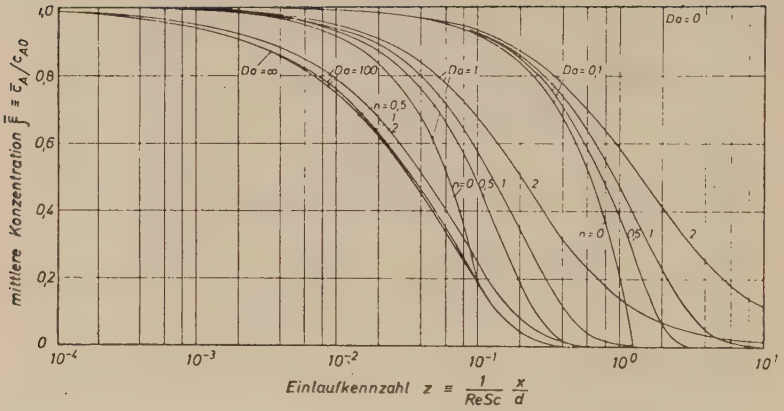


Bild 55 Bezogene mittlere Konzentration  $\bar{c}$  - im Rohr, abhängig von der Einlaufkennzahl  $z$ , bei verschiedenen Werten der Damköhler-Zahl  $Da$  und der Reaktionsordnung  $n$

#### 4.2 Herleitung einer Beziehung für die Ermittlung des Umsatzes bei diffusionsgehemmter Reaktion

Für viele Anwendungsfälle der Lochsteinplatte als Katalysatorträger erfolgt die Umsetzung am Katalysator so schnell, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch die Diffusion zum Katalysator. Diese Diffusion wird bei jeder geometrischen Form anders beeinflusst. Die Ermittlung eines Zusammenhanges zwischen der Geometrie der Lochsteinplatte und des bei der Lochsteinplatte bei Diffusionshemmung erreichbaren Bruttoumsatzes ist somit gleichzeitig aussagekräftig für die Zweckmäßigkeit verschiedener Lochsteinplattengeometrien bei ihrem Einsatz als Katalysatorträger, insbesondere bei diffusionsgehemmten Reaktionen.

Zur Entwicklung einer solchen Beziehung wird von einem Einzelrohr ausgegangen. Als Randbedingung werden festgelegt:

- konstante Strömungsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsverteilung in der Bohrung
- konstante Stoffwerte
- stationärer Zustand
- Reaktion 1. Ordnung
- Vernachlässigung der Rohreinlaufverhältnisse

Entsprechend der Geometrie des Rohres werden zwei Massenstromdichten berücksichtigt, die radiale Massenstromdichte entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz

$$j_{nr} = - D \frac{\partial c_K}{\partial r} \quad (50)$$

und die axiale Massenstromdichte mit der Beziehung

$$j_{nx} = c_K \cdot u \quad (51)$$

mit  $c_K$  = Konzentration einer Reaktionskomponente .

Daraus entsteht die Dgl.

$$D \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} r \cdot \frac{\partial c_K}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (c_K \cdot u_0) = 0 \quad (52)$$

Mit dem Lösungsansatz (Lösung erfolgt in Anlehnung an [32])

$$c_K = f_1(x) \cdot f_2(r) \quad (53)$$

kann die Dgl. umgeformt werden in

$$D \cdot f_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \cdot \frac{\partial f_2(r)}{\partial r} = u_0 \cdot \frac{1}{f_1(x)} \cdot \frac{\partial f_1(x)}{\partial x} \quad (54)$$

Beide Seiten bilden unabhängig integrierbare Ausdrücke, wenn man sie gleich derselben Konstanten  $-g_0$  setzt.

Man erhält so die partiellen Lösungen

$$f_1(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{cx}{u_0}\right) \quad (55)$$

und

$$f_2(r) = I_0\left(\sqrt{\frac{c}{D}} \cdot r\right), \quad (56)$$

die sich zu der allgemeinen Form

$$c_K = \sum_c a_c \left(\exp - \frac{cx}{u_0}\right) I_0\left(\sqrt{\frac{c}{D}} \cdot r\right) \quad (57)$$

superponieren lassen. Zur Theorie der Besselfunktion

$I_n(z)$  siehe z.B. [63]

Aus der 1. Randbedingung

$$c_K(r=R, x) = 0$$

folgt die Forderung:

$$I_0\left(\sqrt{\frac{c}{D}} \cdot R\right) = 0$$

also

$$c = \frac{x_K^2 \cdot D}{R^2} \quad (58)$$

mit  $x_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) als den Nullstellen der Besselfunktion  $I_0(x)$ .

Die 2. Randbedingung

$c(r, x = 0) = c_0 = \text{const}$   
bestimmt die Koeffizienten  $a_c$  zu

$$a_c = c_0 \frac{2}{x_K \cdot J_1(x_K)} \quad (59)$$

Aus den Gleichungen (57) und (59)

kann durch Einsetzen folgender Ausdruck gewonnen werden:

$$\frac{c_K}{c_0} = \frac{c_K}{c_0} = A \cdot J_0\left(\sqrt{\frac{c}{D}} r\right) \exp\left(-\frac{D \cdot x}{u_0 \cdot d^2}\right) \cdot 4 \cdot x_1^2 \quad (60)$$

Werden alle konstanten Größen zusammengefaßt, so kann die Gleichung in der Form

$$\ln \frac{c_K}{c_0} = -a \cdot \frac{D \cdot x}{u_0 \cdot R^2} \quad (61)$$

wobei  $a$  iterativ durch Einsetzen in Gl. (60) ermittelt

werden kann zu 
$$a = \left. \begin{array}{ll} 2,405^2 & \text{bei konstanter} \\ 3,655 & \text{bei parabolischer} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Geschwindigkeits-} \\ \text{verteilung} \end{array}$$

Die Lösung kann auch geschrieben werden in der Form

( $d = 2R$ ) und parabolischer Geschwindigkeitsverteilung

$$\lg \frac{c_K}{c_0} = - \frac{7,311 \cdot 4}{2 \cdot 2,3025} \cdot \frac{D \cdot x}{u_0 \cdot d^2} \quad (62)$$

$$\lg \frac{c_K}{c_0} = - 6,3436 \frac{D \cdot x}{u_0 \cdot d^2} \quad (63)$$

Eine ähnliche Beziehung läßt sich auch durch Umschreiben einer Beziehung von Wagner [60] gewinnen. Wagner behandelt dieses Problem der heterogen katalytischen Reaktion an einer Rohrrinnenwand im diffusionsgehemmten Bereich als Sonderfall.

Für die Konzentration im Rohr nach einer Länge L erhält er unter gleichen Randbedingungen

$$c_K = c_o \cdot \exp \left( -\frac{L}{\Lambda} \right) \quad (64)$$

$$\text{mit } \Lambda = \frac{R \cdot \delta \cdot \bar{u}}{2D} \quad (65)$$

Nach einer Durchrechnung der Konzentrationsverteilung unter den gegebenen Bedingungen nach J.S. Townsend [55] und parabolischer Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich eine effektive Diffusionsschichtdicke

$$\frac{\delta}{2R} = \frac{1}{3,66} \quad (66)$$

Um diese von Wagner diskutierten Verhältnisse mit der Beziehung (63) vergleichen zu können, werden die Beziehungen (64) bis (66) von Wagner zusammengefaßt und umgeformt zu der Beziehung

$$\lg \frac{c_K}{c_o} = -6,35141 \cdot \frac{L \cdot D}{d^2 \cdot \bar{u}} \quad (67)$$

mit  $D$  = Diffusionskoeffizient der Limitierungskomponente  $[m^2/s]$

$L$  = Länge der Bohrung  $[m]$

$d$  = Durchmesser der Bohrung  $[m]$

$\bar{u}$  = mittlere konstante Geschwindigkeit des Gases in der Bohrung  $[m/s]$

Trotz der vereinfachenden Randbedingungen stellt diese Beziehung eine brauchbare Näherung für verschiedene Reaktionen im diffusionsgehemmten Bereich dar. Für die Nachverbrennung von Kohlenwasserstoffen geringer Konzentration erhalten z.B. Kirchner et al. [62] eine gute Übereinstimmung ihrer Meßergebnisse mit der Beziehung (67).

Bei den eigenen Untersuchungen wird nicht wie bei Kirchner die Luft, sondern die Kohlenwasserstoffe im Überschuß zugegeben. Trotzdem ergibt sich aber auch hier im diffusionsgehemmten Bereich eine relativ gute Übereinstimmung mit der Beziehung (63) bzw. (67) bei Einsetzen des jeweiligen Kohlenwasserstoffs als Limitierungskomponente, was durch die geringe Diffusionskonstante des Kohlenwasserstoffs gegenüber den anderen Gaskomponenten begründet werden kann.

Die Beziehung (63) veranschaulicht auch die Bedeutung des Bohrungsdurchmessers für den erreichbaren Umsatz

$$\left( \sim \frac{1}{d^2} \right).$$

Diesem Sachverhalt trägt die Lochsteinplatte durch die im Herstellungsprozeß gut beherrschbaren kleinen Bohrungsdurchmesser (bis  $d = 0,7$  mm) Rechnung.

#### 4.3 Gemischt exotherm und endotherm verlaufende Vergasungsreaktionen mit einem neuen speziellen Katalysator-Lochsteinplatten-System

Zur technischen Realisierung transportabler Kohlenwasserstoffvergasungsreaktoren wird zweckmäßigerweise ein annähernd isothermer Prozeßablauf gewählt. Dadurch ergeben sich bei schnellen Änderungen des Durchsatzes nur geringe Temperaturgänge, die leichter ausgesteuert werden können.

Eine Kohlenwasserstoffvergasungsreaktion, die isotherm geführt werden kann, ist die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs mit Luft und Verbrennungsprodukten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) gleichzeitig. Dies erfordert vom Katalysator, daß er sowohl in oxydierender als auch reduzierender Atmosphäre arbeitet, da zur Aussteuerung des Temperaturganges bzw. zur Deckung der Verlustwärme unterschiedliche Anteile an Luft und z.B. Abgas eingespeist werden müssen. Um dieses zu gewährleisten, wurde der in Kapitel 1.4 qualitativ beschriebene eigene Nichtedelmetallkatalysator entwickelt, mit dem die Messungen vorgenommen wurden.

Bild 56 zeigt die Meßanordnung für eine katalytische Lochsteinplatte.

In Bild 57 sind Meßwerte einer Lochsteinplatte nach Bild 1, 8 und Kapitel 1.3, die im Temperaturbereich von 650 - 900 °C gemessen wurden, im Umsatz/modifizierten Verweilzeit-Diagramm aufgetragen.

Die sich hier ergebende modifizierte Verweilzeit ist eine fiktive Größe, die nicht der tatsächlichen Verweilzeit des einzelnen Gasmoleküls in der Zone des Katalysators entspricht. Diese wird erhalten, wenn (bezogen auf das Leerraumvolumen) das Volumen des Katalysators in 1 durch die 1 erzeugten Spaltgases je s dividiert werden. Dann ergeben sich Verweilzeiten von 23 bis 71 ms für diese Messung. Entsprechend ändert sich das auf

bezogene  $k'_{\text{eff}}$  im Bereich von 7 bis 122 s.<sup>-1</sup>

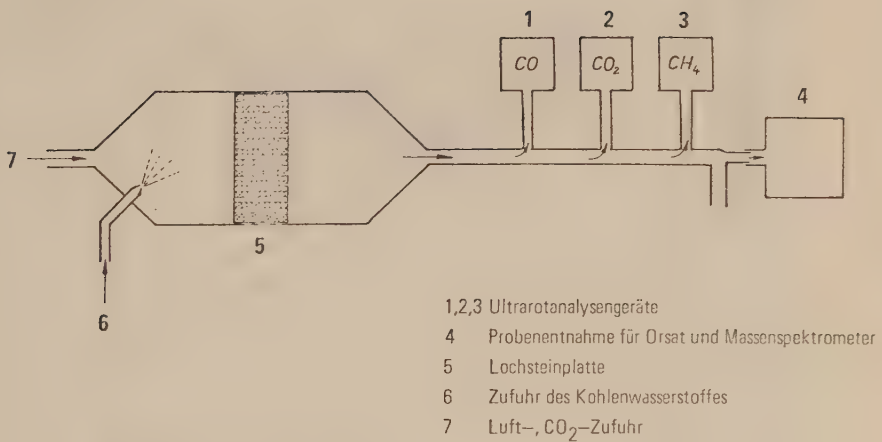


Bild 56 Anordnung zur Kohlenwasserstoffvergasung mit einer Lochsteinplatte

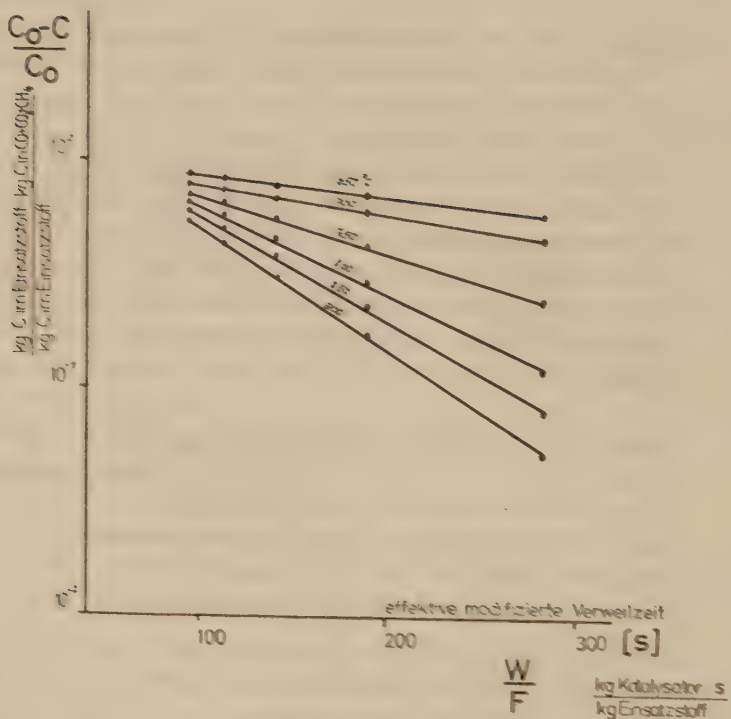


Bild 57 Auswertung der Messungen an einer einzigen Lochsteinplatte entsprechend Bild 1, 8 und Kapitel 1.4 (Gewicht 55 g) im Temperaturbereich von 650 bis 900 °C

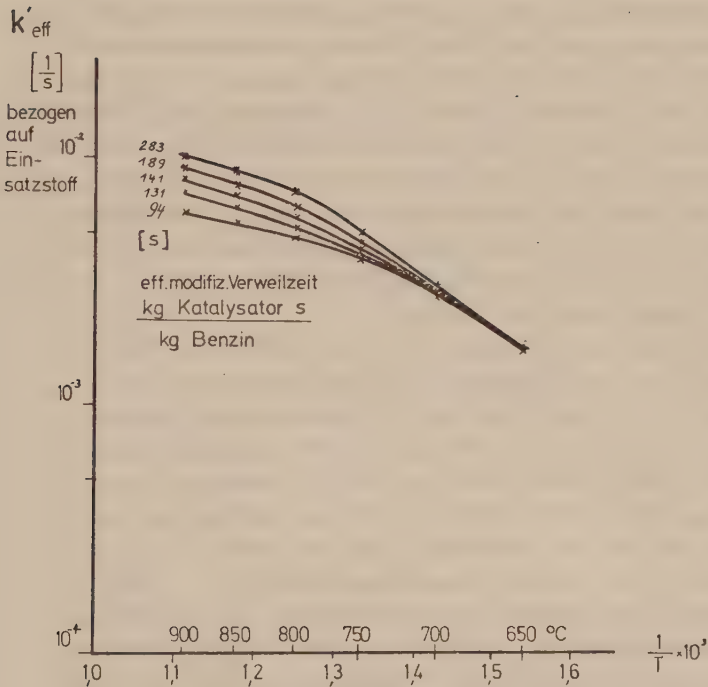


Bild 58 Auswertung der Messungen, die dem Bild 57 zu-  
 grunde liegen, im  $\lg k'_{\text{eff}} - 1/T$  - Diagramm  
 (Auswertung hinsichtlich der Limitierungskom-  
 ponente Benzin)

Aus dem Bild 58 läßt sich für den untersuchten Meßbereich von 650 - 900 °C im Bereich von 700 bis 800 °C einen Übergang hinsichtlich des Anstieges der Kurven erkennen, der etwa dem Übergang im Bild 50 entspricht. Dieses wird auch durch die Feststellung untermauert, daß im Bereich des flacheren Anstieges die Gültigkeit der Beziehung (63) durch Übereinstimmung einer Reihe Meßwerte mit den Ergebnissen dieser Beziehung festgestellt werden konnte. Dieses ist aus Bild 59 ersichtlich.

Einschränkend dazu muß allerdings gesagt werden, daß die an einer einzigen nur 14 mm dicken Lochsteinplatte bei tatsächlichen Verweilzeiten des Spaltgases in den Bohrungen der Lochsteinplatte (33 % Bohrungsanteil am Gesamtvolumen) von 0,008 s gemessenen Werte oft nicht die notwendige Reproduzierbarkeit der Meßwerte erlaubte, da auch die Aktivität des Katalysators bei diesen Temperaturen oft nicht immer gleich ausfiel und damit der Übergang in die flachere Steigung später also bei höheren Temperaturen erfolgte.

Die extremen Bedingungen bei der Belastung der Lochsteinplatte (hohe Temperaturen und niedrige Verweilzeiten) sind andererseits die Voraussetzung bei der Verkleinerung der Vergasungsreaktoren (Spaltvergaser), so daß gerade dieser Bereich für die Messungen herangezogen wurde. Dabei ergibt sich die Annäherung der Ergebnisse an die Beziehung (63) nicht exakt, da die Beziehung (63) die Stoffübergangsbeschleunigung in der Einlaufzone nicht erfaßt. Dieser Einfluß scheint sich bei den Messungen gerade mit dem Einfluß einiger reaktionsbehindernder Faktoren wie Ungleichverteilung des Gemisches auf die Lochsteinplatte und Reaktionsbehinderung durch Abkühlung in der Randzone zu kompensieren.

Der Vorschlag der Verwendung der Beziehung (63) ist deshalb mehr als Anleitung zum Handeln zu verstehen, dessen Ergebnisse sich den Ergebnissen des Umsatzes im

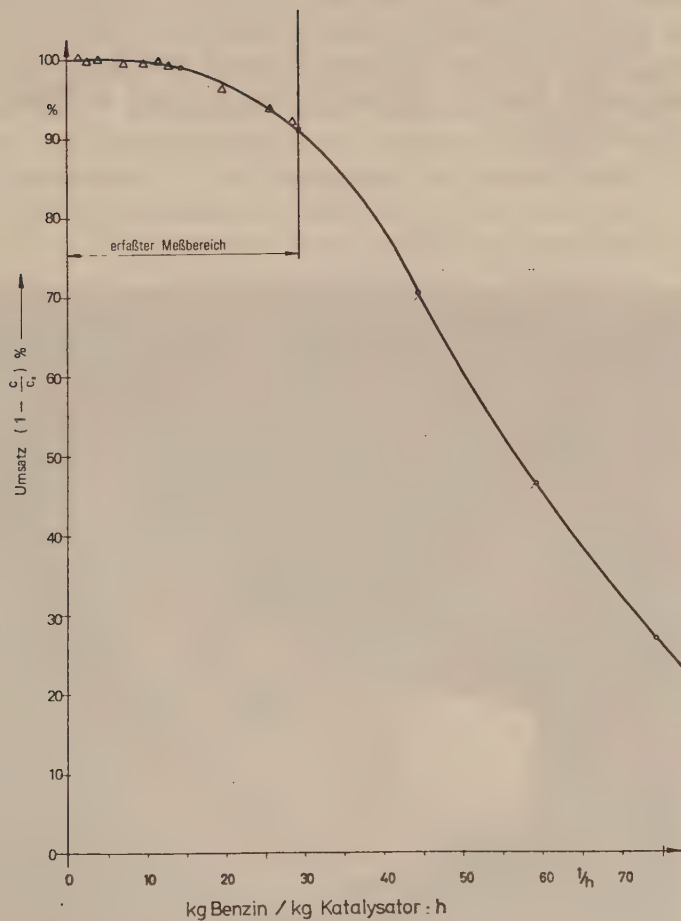


Bild 59 Vergleich des Umsatzes aus der Beziehung (63) mit Meßwerten bei 850 °C Reaktionstemperatur und der Lochsteinplatte entspr. Bild 57

oberen Temperaturbereich (flacher Anstieg im  $\lg k'_{\text{eff}} / 1/T$ -Diagramm) etwa nähern. Mehr kann auch das Bild 59 nicht ausdrücken. Trotzdem kann m. E. daraus kein Widerspruch zu der obigen Feststellung über den Übergang in den diffusionsbedingten Bereich gesehen werden, da die erwähnten Einflüsse und Abweichungen zwar den absoluten Wert, nicht aber die Größenordnung bzw. den prinzipiellen Verlauf ändern.



Bild 60 Versuchsanordnung zur Veranschaulichung der Arbeitsweise der Lochsteinplatte bei der Ver- gasung

Bei diesen Bedingungen ergeben sich ebenfalls Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Reaktionsordnung. Sie wurde für diese Überlegung mit 1 vorausgesetzt. Die Berechtigung dazu ergibt sich einmal daraus, daß die Reaktionsordnung bei Anwesenheit fester Katalysatoren durch die Adsorption an der Oberfläche [48] in Richtung auf den Wert 1 erniedrigt, andererseits daraus, daß mit dem Grad der Kompliziertheit der Reaktion, der bei dieser Kohlenwasserstoffzerlegungsreaktion relativ groß ist, die Reaktionsordnung ebenfalls in Richtung 1 verlagert wird. Überschlägige Ermittlungen der Reaktionsordnungen nach [17] durch Überprüfung der charakteristischen Zeiten deuten ebenfalls auf die Reaktionsordnung 1.

Bild 60 zeigt eine Anordnung einer einzigen Lochsteinplatte zu Demonstrationszwecken in der Art, daß das entstehende Spaltgas unmittelbar ins Freie entweicht. Dabei wird die Abströmseite der Lochsteinplatte sichtbar. Das abströmende Spaltgas verbrennt vor der Lochsteinplatte (siehe Bild). Die Flamme ist dabei nicht leuchtend, was auf eine Verbrennung des Spaltgases ohne Bildung intensiv strahlender Rußteilchen hindeutet.

#### 4.4 Vergasungsdiagramme mit 5 katalytischen Lochsteinplatten hintereinander

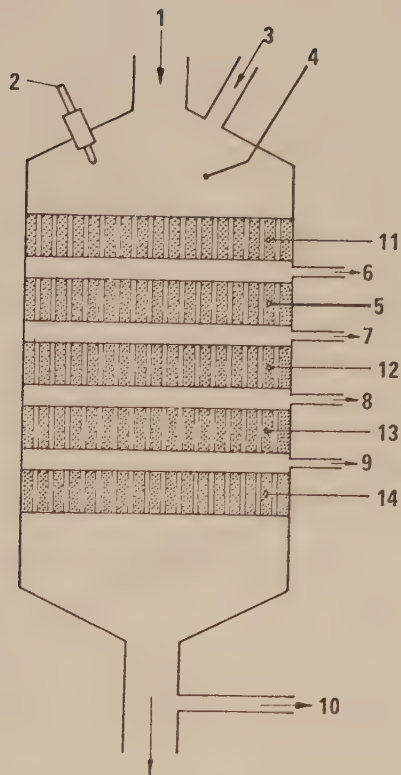
Für die Verwendung der Lochsteinplattenkatalysatoren in Vergasungsreaktoren ist ihre Anordnung hintereinander mit einem Abstand zueinander von ca. 3 bis 10 mal  $d_{\text{Bohrung}}$  zweckmäßig, um einen möglichst hohen Umsatz auch bei hohen Durchsätzen zu erreichen.

Bei diesem Abstand wird trotz einer relativ hohen Packungsdichte des Katalysators die Bildung einer Anlaufzone in den Bohrungen jeder Katalysatorplatte und damit besserer Stoff- und Wärmeübergang erreicht.

Zur Überprüfung des reaktionstechnischen Verhaltens solcher Lochsteinplattensysteme wurde die in Bild 61 dargestellte Versuchsanordnung verwendet.

Die mit diesen Meßwerten gezeichneten Diagramme geben Aufschluß über die Verteilung der einzelnen Reaktionen auf die einzelnen Platten.

Bereits nach der ersten Platte ist der eigentliche Vergasungsprozeß weitgehend abgeschlossen, wie aus dem niedrigen Sauerstoffgehalt des Gases zu erkennen ist. Die folgenden Platten haben an der Gesamtumsetzung einen relativ kleinen Anteil. Sie verändern jedoch die Gasqualität und erniedrigen die Kohlenstoffzahl der verbleibenden höheren Kohlenwasserstoffe. Dieses ist teilweise aus Bild 63 ersichtlich. Bild 63 wurde erhalten aus einer Summierung der Volumenteilströme des Spaltgases eines Spaltvergasers mit einer Temperatur der ersten Platte von  $800^{\circ}\text{C}$  multipliziert mit ihrem Heizwert im Vergleich zum Heizwert des eingesetzten Kohlenwasserstoffes. Dabei wurde der Anteil unumgesetzten Benzins im Spaltgas unberücksichtigt gelassen, also nicht vom Einsatzstoff abgezogen. Das Spaltgas besteht somit aus den brennbaren Komponenten  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  (im folgenden einmolekulare Gase genannt), aus Kohlenwasserstoffen mit mehreren C-Atomen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ...) und den unbrennbaren Bestandteilen  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$ .



- 1 Luft, kalt ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )
- 2 Glühkerze (zum Start)
- 3 Benzindampf
- 4 Flammenlöschkontrolle
- 5 Thermoelement zur Regelung
- 6-10 Probenentnahmebohrungen
- 11-14 Temperatur der Lochsteinplatten (Thermoelement)

Bild 61 Versuchsanordnung zur Überprüfung des reaktionstechnischen Verhaltens von Lochsteinplattensystemen (schematisch)

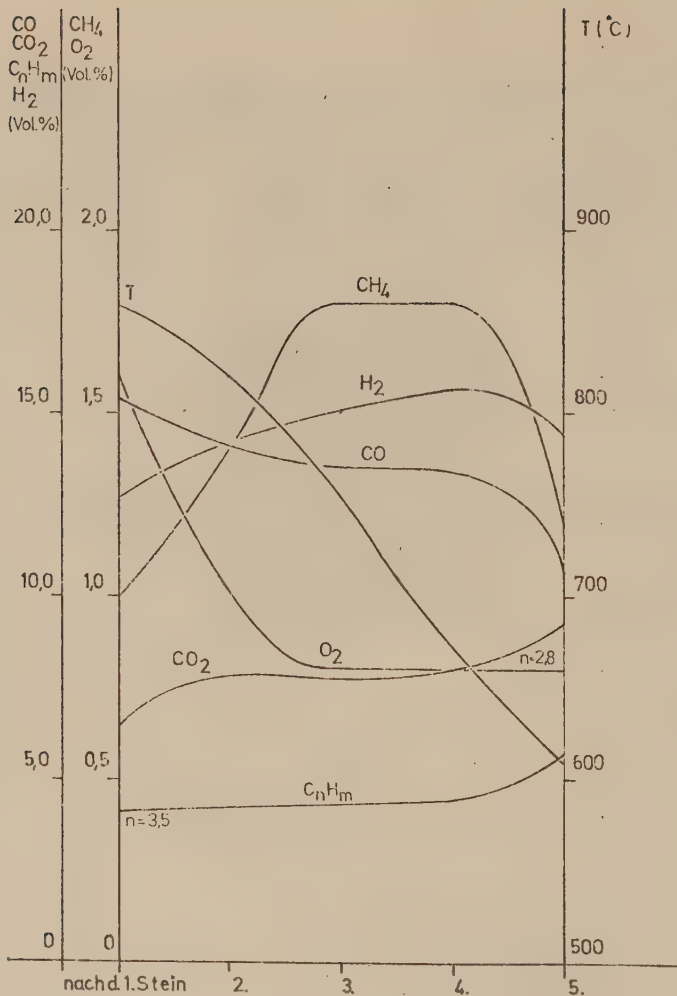


Bild 62 Beispiel einer Gasanalyse des Spaltgases zwischen den einzelnen Lochsteinplatten bei einer Reaktionstemperatur der ersten Lochsteinplatte von 850 °C, Benzineinsatz 1,2 l/h, Luftmenge 2,9 m<sup>3</sup>/h und CO<sub>2</sub>-Zugabe von 150 l/h sowie 40 cm<sup>3</sup> Lochsteinplatte je Stein,  $\lambda = 0,3$

Bei Bild 62 fällt die außergewöhnliche  $\text{CH}_4$ -Absenkung an der letzten Lochsteinplatte auf, die aber lediglich eine Verschiebung der Messung von einmolekularen zu mehrmolekularen Kohlenwasserstoffen darstellt. Dieses kann bei dem hier verwendeten Orsatanalysenverfahren aber auch eine nur scheinbare (meßtechnisch bedingte) Verschiebung sein. Die etwas stärkere Verminderung der Kohlenstoffzahl  $n$  deutet ebenfalls darauf hin.

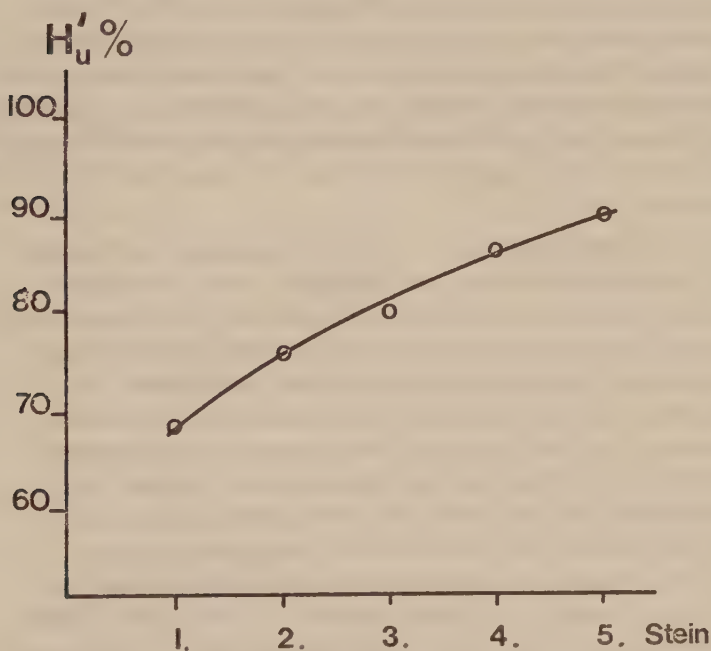


Bild 63 Vergleich des Heizwertes des Spaltgases (ohne Benzindampf) mit dem Heizwert des eingesetzten Benzins (mittl. Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) nach den einzelnen katalytischen Lochsteinplatten bei einer Vergasung im Plattenverband entsprechend Bild 61

Bild 64 zeigt einen Vergasungsversuch unter etwa gleichen Bedingungen wie Bild 62, aber anderer Katalysatorzusammensetzung. Um die im Bild 62 sichtbare CO- und H<sub>2</sub>-Verminderung an der letzten durch Wärmeabstrahlung gekühlten Platte zu verhindern, wurden die letzten beiden Lochsteinplatten nicht mit dem im Kapitel 1.4 beschriebenen Katalysator, sondern mit einem modifizierten Katalysator getränkt. Dieser Katalysator besitzt zwar die gleichen Komponenten wie in Kapitel 1.4 beschrieben, jedoch wurden die Mengenanteile von Co und Ni etwa vertauscht, so daß Co die Dotierung und Ni eine der beiden Hauptkomponenten wurde. Damit wurde zwar die Sauerstoffunempfindlichkeit des Katalysators verringert, als hintere Platte im reduzierenden Gas eingesetzt, ergibt sich jedoch eine positive Wirkung, wie aus dem Bild 64 ersichtlich ist.

Dieses Anwendungsbeispiel, die Kohlenwasserstoffvergasung in transportablen Kleinanlagen, zeigt besonders deutlich, daß sich durch den Einsatz der Lochsteinplatte als Katalysatorträger auch neue Anwendungsgebiete zur Durchführung heterogen-katalytischer Reaktionen erschließen lassen. Eine der Lochsteinplatte im Einsatz gleichwertige Realisierung eines kurzen großflächigen Reaktors mit extrem kleinem Druckverlust, gutem Anspringverhalten und guter Belastungswechselfestigkeit sind bei herkömmlichen Katalysatorträgerstrukturen unüblich. Durch die geometrisch genau definierten Verhältnisse lassen sich andererseits für bestimmte Bereiche der Reaktion einfache Beziehungen für die Lochsteinplatte angeben, die auch einem "Praktiker" als überschlägige Auslegungshilfe zur Verfügung stehen. Die Vermeidung von Randgängigkeit des Gases bei der Lochsteinplatte erlaubt eine bessere Reproduzierbarkeit auch bei kleinen Laboranlagen bzw. eine bessere Vorhersage für die Verhältnisse in Großanlagen aus Laborversuchen. Die Schwindung während des Herstellungsprozesses der Loch-

steinplatte sowie die Probleme bei der Herstellung größerer Querschnitte aus kleineren Lochsteinplatten bedingen andererseits Probleme, die bei Füllkörpern nicht zu beachten sind. Diese Probleme lassen sich jedoch in den meisten Fällen relativ leicht beherrschen.

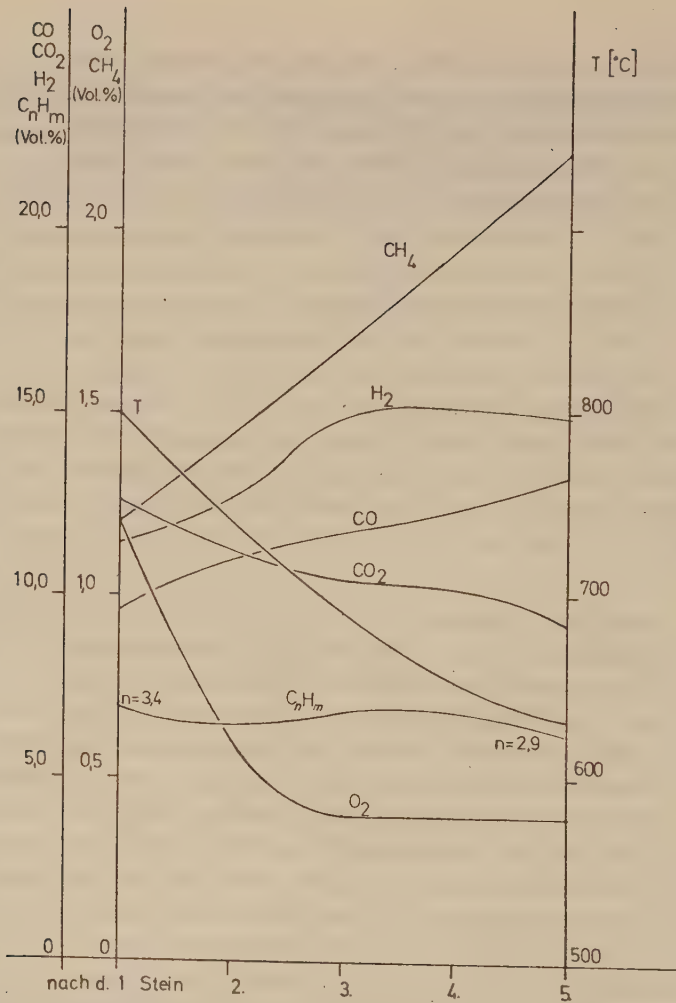


Bild 64 Gasanalyse der gleichen Anordnung wie Bild 61, jedoch mit einem modifizierten Katalysator für die letzten beiden Platten (katalytische Abkühlung durch verstärkte endotherme Reaktionen mit intermediär gebildetem H<sub>2</sub>O) bei einer Reaktionstemperatur der ersten Lochsteinplatte von 800 °C, einem Benzineinsatz von 1,5 l/h, einem Lufteinsatz von 2,8 m<sup>3</sup>/h und  $\lambda = 0,23$

#### 4.5. Auswertung der beschriebenen und weitere Vergasungsversuche hinsichtlich der Verwendung von Spaltgas in der ottomotorischen Verbrennung

Da als ein Anwendungsbeispiel in Kapitel 5 auf die Verwendung von Lochsteinplatten bei der Erzeugung von Spaltgas im Spaltvergaser eingegangen wird, sollen hier die beschriebenen Vergasungsdiagramme sowie weitere Messungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der ottomotorischen Verbrennung diskutiert werden.

In diesem Zusammenhang interessiert die Gaszusammensetzung hinsichtlich ihrer Anteile an klopfesten bzw. klopfwilligen Komponenten, der Heizwert des entstandenen Spaltgases und der Gemischheizwert des dem Zylinder des Verbrennungsmotors zugeführten Spaltgas-Luft-Gemisches. Diese Werte sollen zuerst an Hand ähnlicher Meßergebnisse, wie sie auch dem Bild 57 zugrunde liegen, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit und anschließend an Hand der Vergasungsdiagramme von Bild 62 und 64 sowie 5 weiterer Vergasungsdiagramme mit ebenfalls 5 katalytischen Lochsteinplatten hintereinander wie in Bild 62 und 64 diskutiert werden.

Bild 65 bis Bild 69 zeigen mit steigendem Durchsatz die Abhängigkeit des Spaltgasheizwertes, des Heizwertverlustes durch die Vergasung (Differenz zwischen Heizwert des eingesetzten Kohlenwasserstoffes und dem erzeugten Spaltgas), des Umsatzes (Durchspaltgrades) in einmolekulare Kohlenwasserstoffe und des Gemischheizwertes des stöchiometrischen Brenngas-Luft-Gemisches von der Umsetzungstemperatur bei einer Vergasung ohne  $\text{CO}_2$ -Zugabe zur Vergasungsluft für eine einzige Lochsteinplatte entsprechend Bild 1 (siehe auch Bild 83).

Durch das große Oberflächen-zu Katalysatorvolumen-Verhältnis ergibt sich für diese Vergasung ein relativ großer Heizwertverlust. Trotzdem geben diese Diagramme die prinzipiellen Zusammenhänge deutlich wieder.

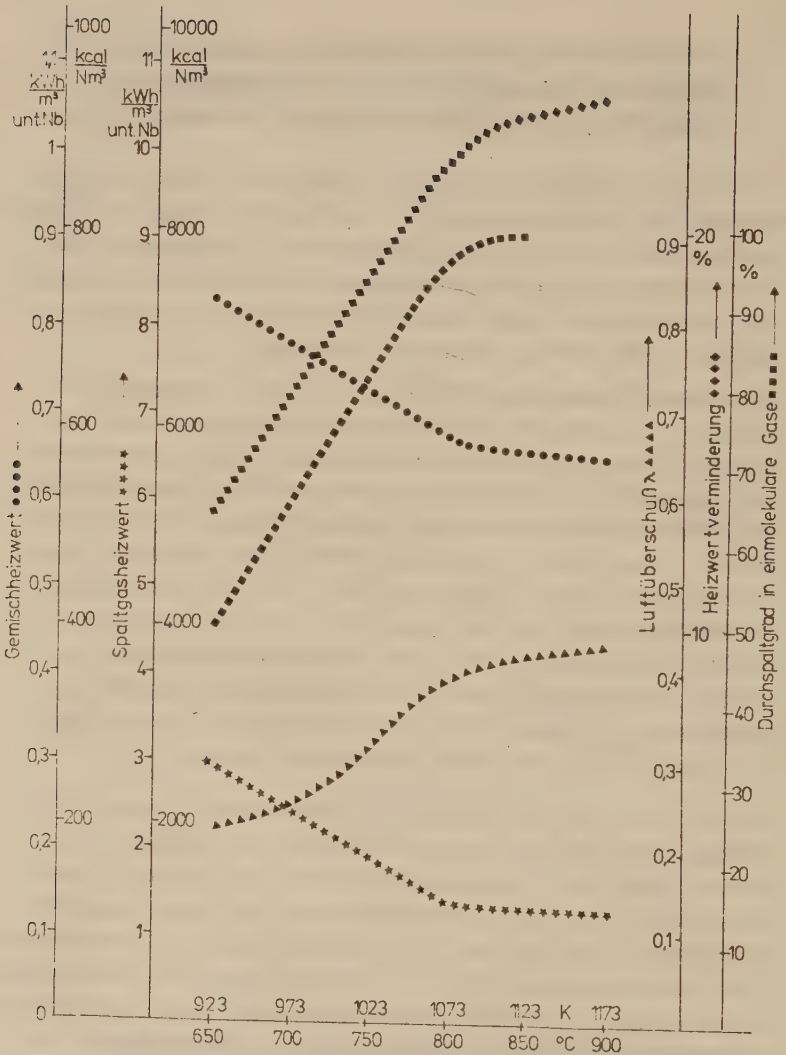


Bild 65 Auswertung der Meßwerte einer einzigen Lochsteinplatte hinsichtlich Gemischheizwert, Spaltgasheizwert, Heizwertverminderung und Durchspaltgrad in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für eine effektive modifizierte Verweilzeit von 280 s (siehe Bild 58)

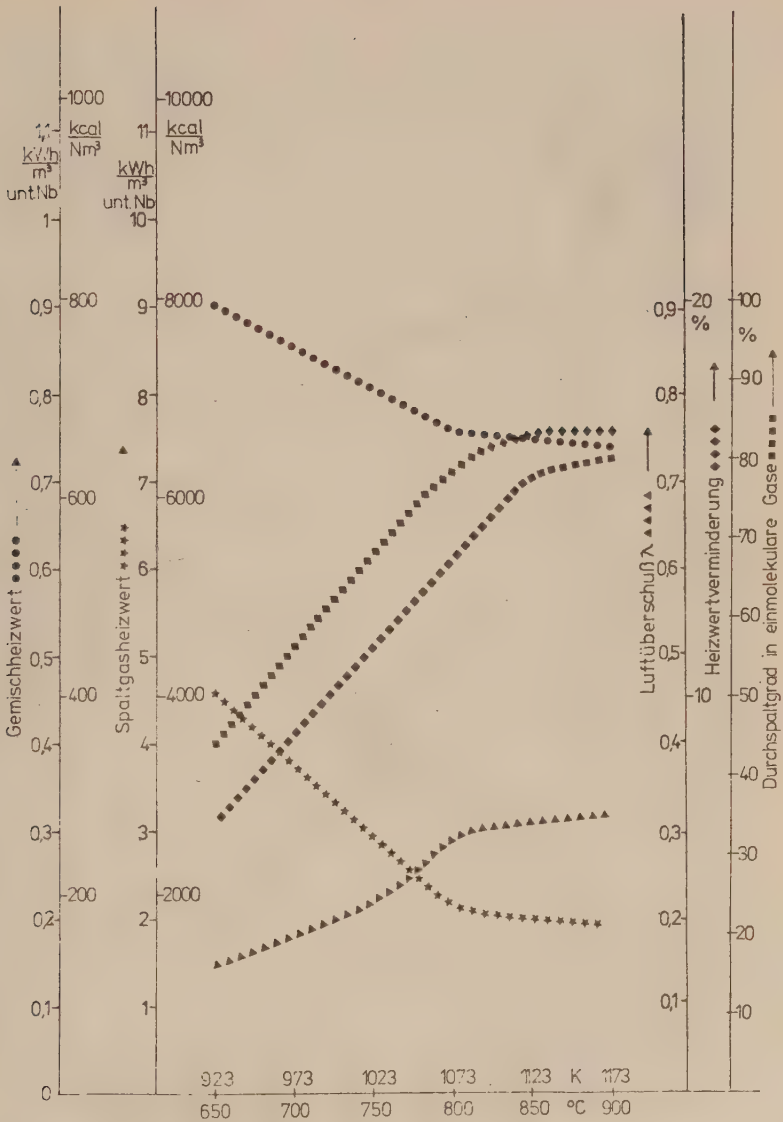


Bild 66 Darstellung entsprechend Bild 65, jedoch mit einer effektiven modifizierten Verweilzeit von ca. 190 s

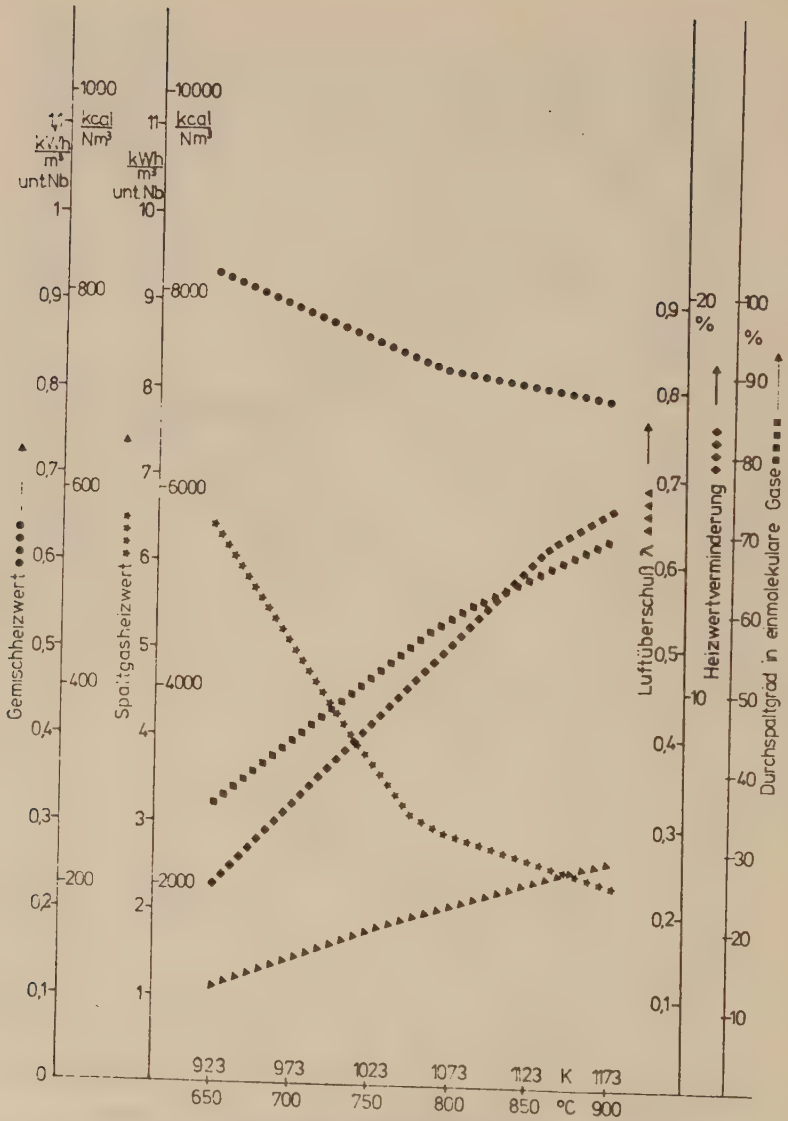


Bild 67 Darstellung entsprechend Bild 65, jedoch mit einer effektiven modifizierten Verweilzeit von 140 s

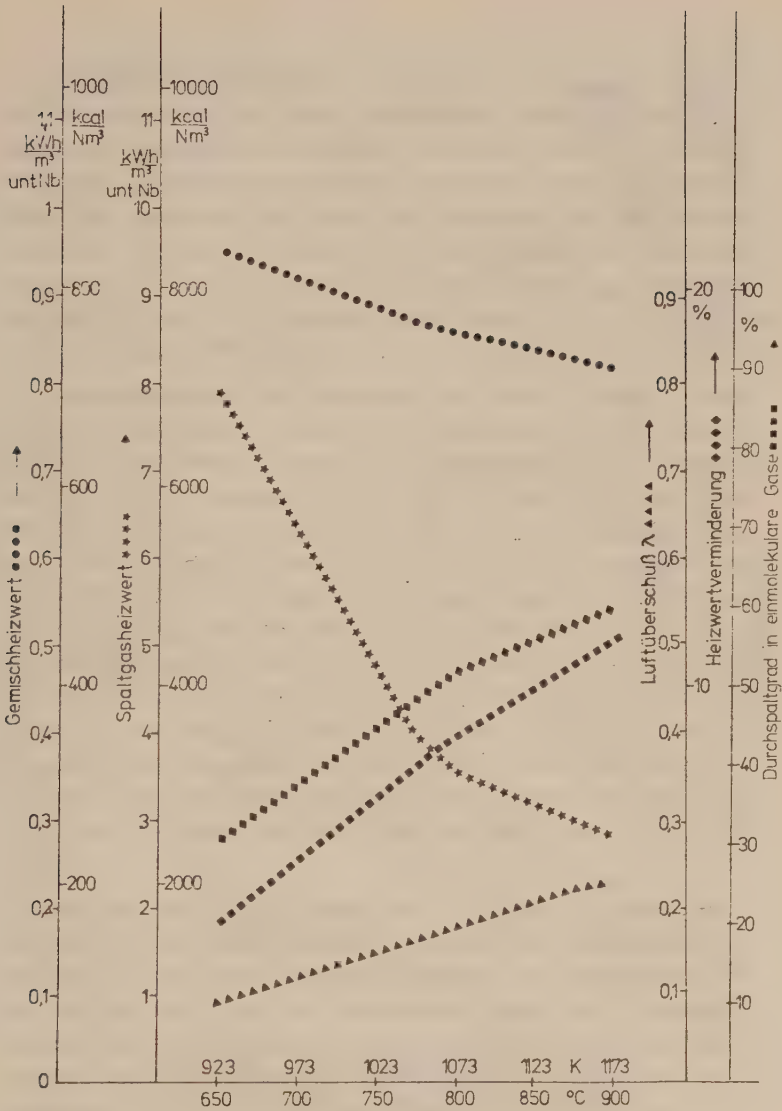


Bild 68 Darstellung entsprechend Bild 65, jedoch mit einer effektiven modifizierten Verweilzeit von ca. 130 s

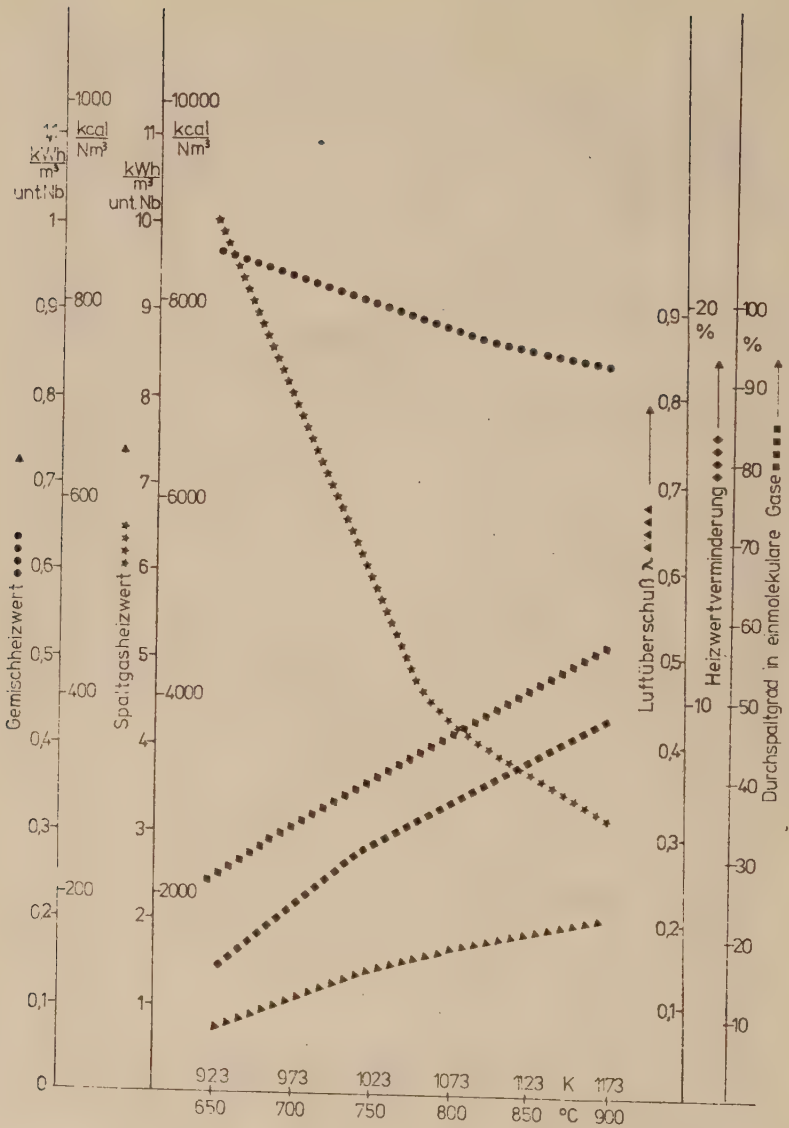


Bild 69 Darstellung entsprechend Bild 65, jedoch mit einer effektiven modifizierten Verweilzeit von ca. 95 s

Mit steigender Temperatur steigt der Durchspaltgrad, wobei der Einfluß der hohen Temperatur oberhalb 800 °C besonders bei hohen Durchsätzen bemerkbar wird. Bei niedrigeren Belastungen ist meist ab 800 °C keine Steigerung der Durchspaltung mehr zu erwarten. Der Spaltgasheizwert wird durch nicht voll durchgespaltete Kohlenwasserstoffe z.T. beträchtlich erhöht. Der Gemischheizwert sinkt bei völliger Durchspaltung auf ca. 0,65 kWh/m<sup>3</sup> unter Normalbedingungen, was ca. 570 kcal/Nm<sup>3</sup> entspricht.

Die Zusammenhänge der Vergasung in einer einzigen Lochsteinplatte werden durch die Messungen, die den Bildern 62 und 64 zugrunde liegen, auf 5 katalytische Lochsteinplatten hintereinander erweitert. Es soll nun die Frage geklärt werden, wie sich die Werte des Spaltgases hinsichtlich Heizwert, Gemischheizwert, Durchspaltgrad und Heizwertverlust des Spaltgases gegenüber dem Einsatzkohlenwasserstoff von Platte zu Platte ändern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in Bild 62 mit und in Bild 64 ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe gearbeitet wurde. Dieser Unterschied wurde nicht gezielt vorgenommen. Er ergibt sich durch die Erarbeitung der beiden Diagramme aus 2 verschiedenen Meßserien, wobei an erster Stelle der Einfluß der CO<sub>2</sub>-Zugabe auf die Daueraktivität des Katalysators untersucht wurde.

Es kann nun auf Grund einer Vielzahl von Messungen und Analysen festgestellt werden, daß der Durchspaltgrad von Platte zu Platte in Strömungsrichtung ansteigt, der Spaltgasheizwert und der Gemischheizwert in Strömungsrichtung absinken und der Heizwertverlust je nach Katalysator und Isolierung des Gerätes im allgemeinen in Strömungsrichtung durch Überwiegen der endothermen Teilreaktionen abnimmt. Diese Zusammenhänge lassen sich jedoch aus den rein rechnerisch aus den vorhandenen Meßwerten der Bilder 62 und 64 ermittelten Werten nicht ganz eindeutig ablesen, da in der Rechnung die Unsicher-

heitsfaktoren hinsichtlich der Analysengenauigkeit und des Charakters der nicht einmolekularen Kohlenwasserstoffe zum Tragen kommen.

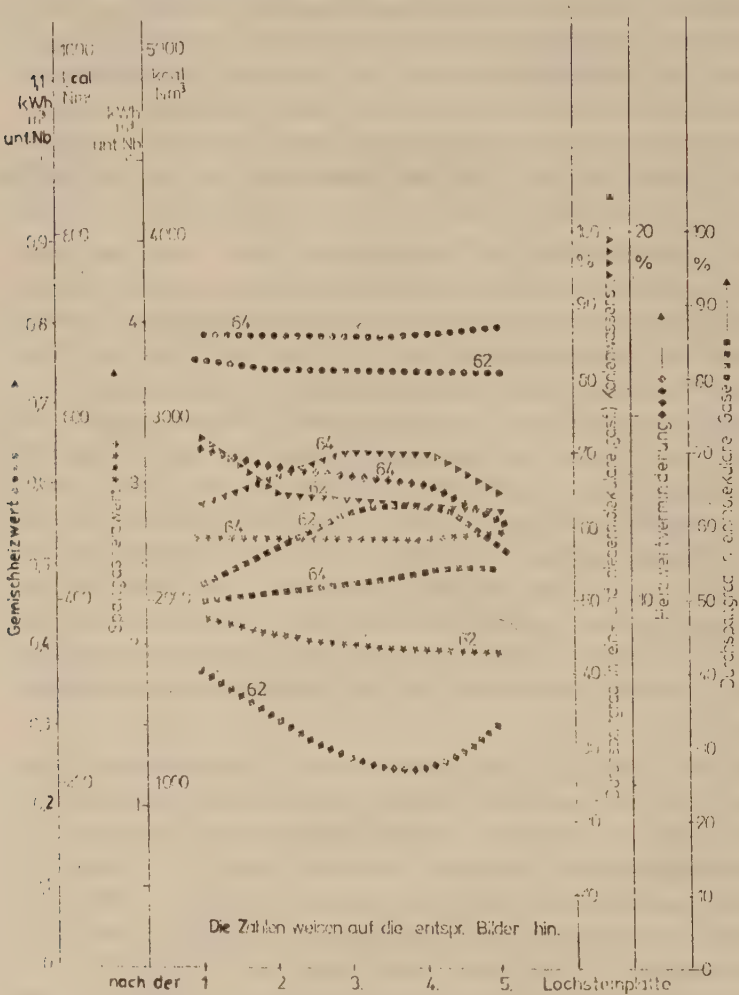


Bild 70 Darstellung des Gemischheizwertes, des Spaltgasheizwertes, der Heizwertverminderung und des Durchspaltgrades hinsichtlich ihrer Veränderungen von Lochsteinplatte zu Lochsteinplatte bei Hintereinanderschaltung von Lochsteinpl. entspr. Bild 61, 62 und 64

Zur Veranschaulichung der Arbeitsweise des eigenen Katalysators wurden in der in Bild 61 gezeigten Versuchsanordnung eine Reihe weiterer Messungen durchgeführt. 5 Beispiele solcher Messungen zeigen die Bilder 71 bis 75.

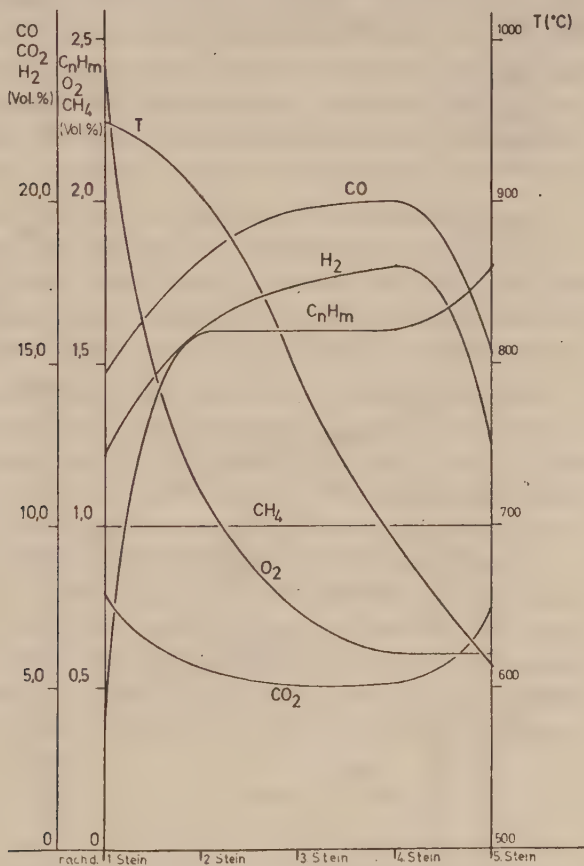


Bild 71 Beispiel einer Gasanalyse des Spaltgases zwischen den einzelnen Lochsteinplatten entspr. Bild 1 und 2 bei einer Reaktionstemperatur der ersten Lochsteinplatte von 950 °C, Benzineinsatz 1,0 l/h, Luft 3,2 m<sup>3</sup>/h, CO<sub>2</sub>-Zugabe 150 l/h und  $\lambda = 0,40$

Bild 71 bis Bild 74 zeigen diese Temperatur- und Gasanalysenwerte mit laufend niedriger Temperatur der ersten Lochsteinplatte. Bild 75 zeigt die gleichen Versuche, jedoch mit dem stark nickelhaltigen Katalysator für die letzten beiden Platten, wobei bei diesen Versuchen keine  $\text{CO}_2$ -Zugabe erfolgte.

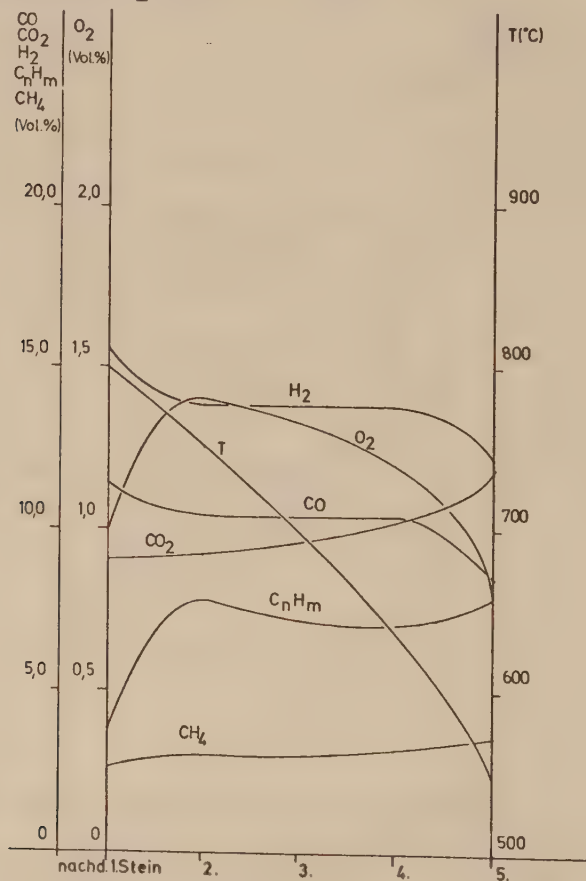


Bild 72 wie Bild 71, jedoch mit einer Temperatur der ersten Platte von  $800^\circ\text{C}$ , Benzineinsatz von  $1,0 \text{ l/h}$ , Luft  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{CO}_2$ -Zugabe  $170 \text{ l/h}$  und  $\lambda=0,29$

Der steile Abfall der Temperatur von Platte zu Platte ist einerseits auf die Wärmeableitung durch die Reaktorwand zurückzuführen, andererseits wird fühlbar Wärme verbraucht durch den überwiegenden Anteil der endothermen Reaktionen der hinteren Platten, die im Gegensatz zur ersten Platte einen niedrigeren Sauerstoffpartialdruck angeboten bekommen. Dieser Einfluß ist bei Spaltvergaseranlagen mit entsprechend größeren Durchsätzen und spezifisch geringerer Wärmeableitung nach außen überwiegend ( $\Delta t$  von der 1. zur 2. Platte teilweise  $>100^\circ\text{C}$ ).

Dadurch ist es bei verschiedenen Reaktionsführungen zweckmäßig, der ersten Lochsteinplatte nicht die gesamte Luftmenge zuzuführen, sondern die Luft und damit den exothermen Reaktionsanteil durch Zwischeneinblasung auf die ganze Länge des Spaltvergasers zu verteilen.

Andererseits führt die endotherme Reaktion an den hinteren Platten zu einer Abkühlung des Gases (katalytische Abkühlung), die deshalb gewünscht wird, da das abgekühlte Gas dann keine Neben- und Folgereaktionen nach dem Spaltvergaser, z.B. am Wärmetauscher, durchläuft, die auch unter Rußbildung ablaufen können.

Wichtig zur Vermeidung von rußbildenden Sekundärreaktionen ist auch ein hoher Wasserstoffanteil des Spaltgases, der sich besonders bei Einsatz des hoch nickelhaltigen Katalysators (wie auch in Kapitel 4.3 beschrieben, Bild 75) als Tränkung für die hinteren Lochsteinplatten bildet.

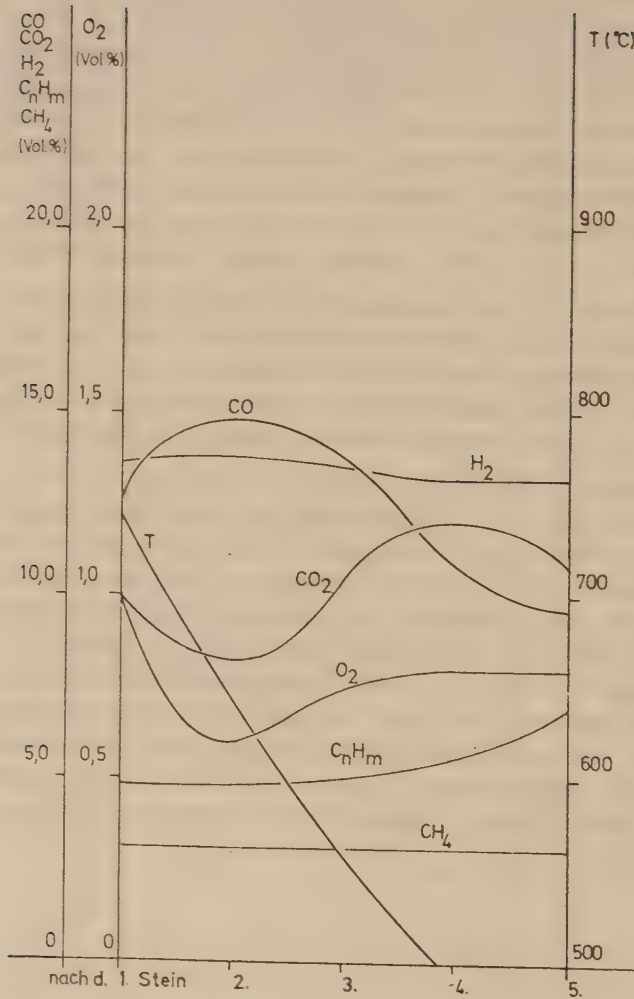


Bild 73 wie Bild 71, jedoch mit einer Temperatur der ersten Platte von 750 °C, Benzineinsatz 1,1 l/h, Luft 1,6 m<sup>3</sup>/h, CO<sub>2</sub>-Zugabe 100 l/h und  $\lambda = 0,18$

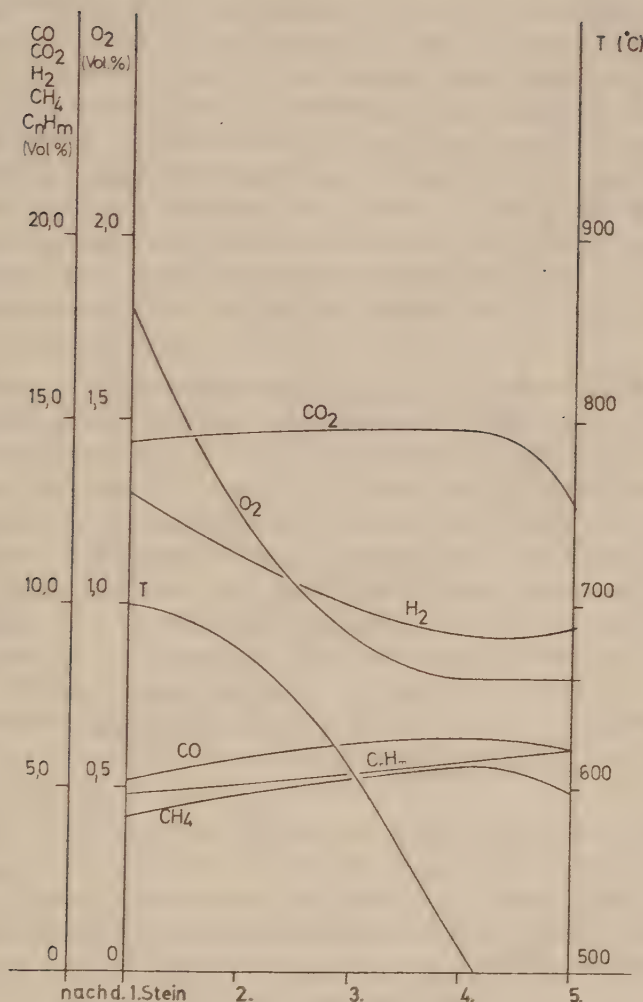


Bild 74 wie Bild 71, jedoch mit einer Temperatur der ersten Platte von 700 °C, Benzineinsatz 1,0 l/h, Luft 1,5 m<sup>3</sup>/h, CO<sub>2</sub>-Zugabe 95 l/h und  $\lambda = 0,19$

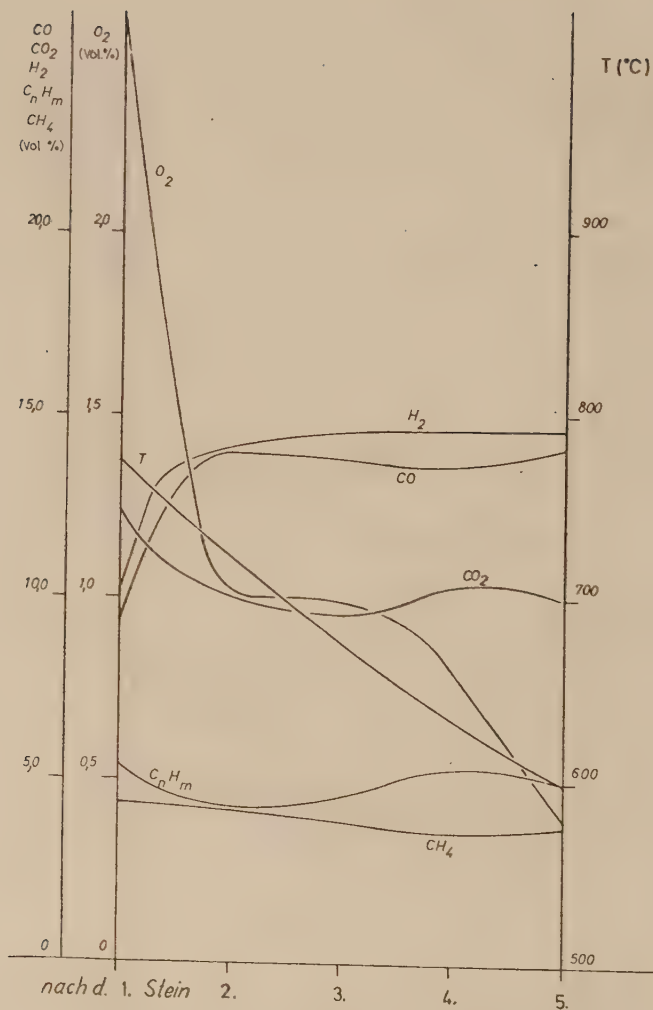


Bild 75 wie Bild 71, jedoch mit einem modifizierten Katalysator für die Lochsteinplatte 4 und 5 und einer Temperatur der ersten Platte von 770 °C, Benzineinsatz von 1,0 l/h, Luftzugabe 2,0 m<sup>3</sup>/h und  $\lambda = 0,25$

Für die Bilder 71 bis 75 wurde ebenfalls die Heizwerte, Gemischheizwerte, Heizwertverluste und Durchspaltgrade ermittelt und in den Bildern 76 und 77 aufgetragen. Die Verläufe dieser Größen zeigen dabei ebenfalls Abweichungen von den zu erwartenden charakteristischen Verläufen. Hervorzuheben ist der sich aus der Veränderung der Gaszusammensetzung bei Durchtritt durch die letzte Platte (Kühlung der letzten Platte durch Wärmeabstrahlung) sich ergebende Anstieg der Heizwertverluste, der jedoch bei der Verwendung des modifizierten Katalysators bei den letzten beiden Lochsteinplatten weitgehend vermieden wird (Bild 77).

Durch die Anordnung relativ kleiner Lochsteinplatten in einem großen Gehäuse, (Gasentnahmestutzen mußten untergebracht werden), und der Betrieb mit nicht vorgewärmter Luft und  $\text{CO}_2$  ergibt sich gegenüber dem Spaltvergaserbetrieb eine stärker exotherm geführte Betriebsweise, die ihren Niederschlag in dem wesentlich höheren Heizwertverlusten der entstehenden Gase gegenüber Spaltgasen, die in einem Spaltvergaser erzeugt werden, findet. Andererseits geben die Meßwerte trotz der Toleranzen in der Meßwerterfassung wegen der systematischen Reaktions-temperaturabstufung der einzelnen Bilder zueinander Informationen, die in diesem Zusammenhang erwähnenswert erscheinen.

Eine Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der Auswirkung der einzelnen Zusammensetzungen auf das Brenngesetz des Verbrennungsmotors erfordert eine exakte Absicherung durch Motorversuche, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Der Gasmotorenfachmann wird jedoch aus diesen Werten Anregungen entnehmen können, die in einer verbesserten Aufgabenstellung für den Vergasungstechniker seinen Niederschlag finden könnte. An dieser Stelle seien lediglich einige qualitative Zusammenhänge diskutiert, um den Nichtfachmann die Auswirkungen der

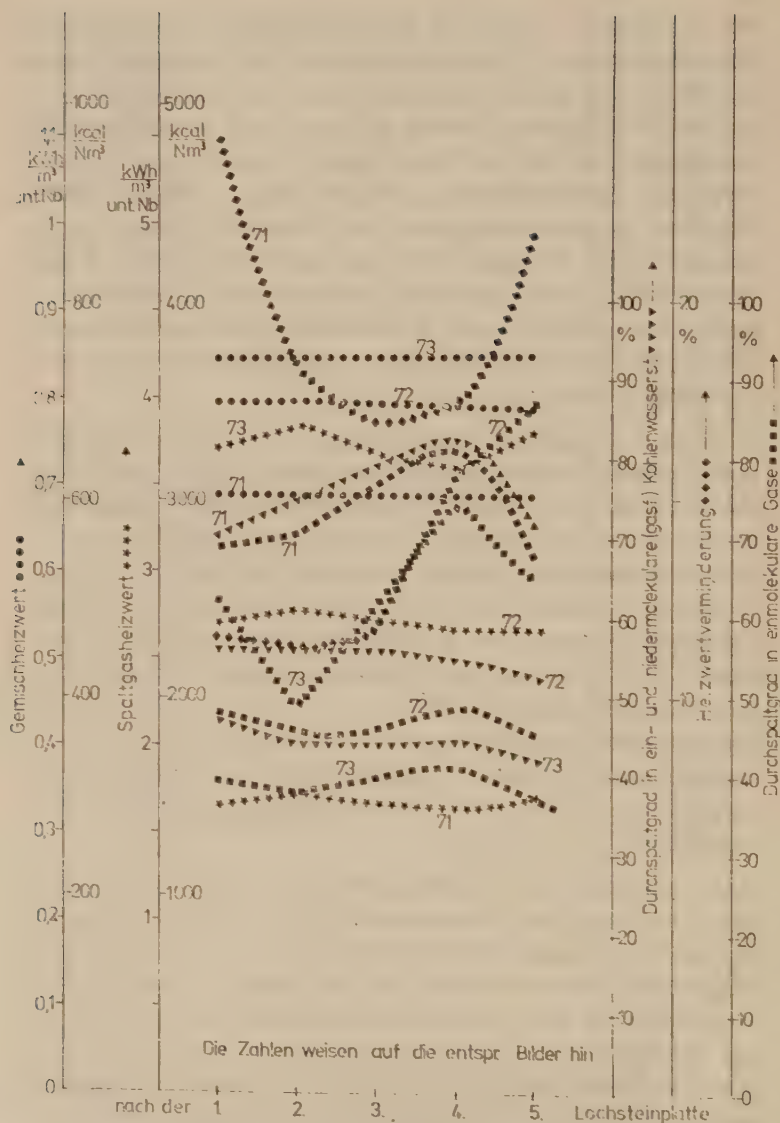


Bild 76 Darstellung entsprechend Bild 70 jedoch für die Werte der Bilder 71 - 73

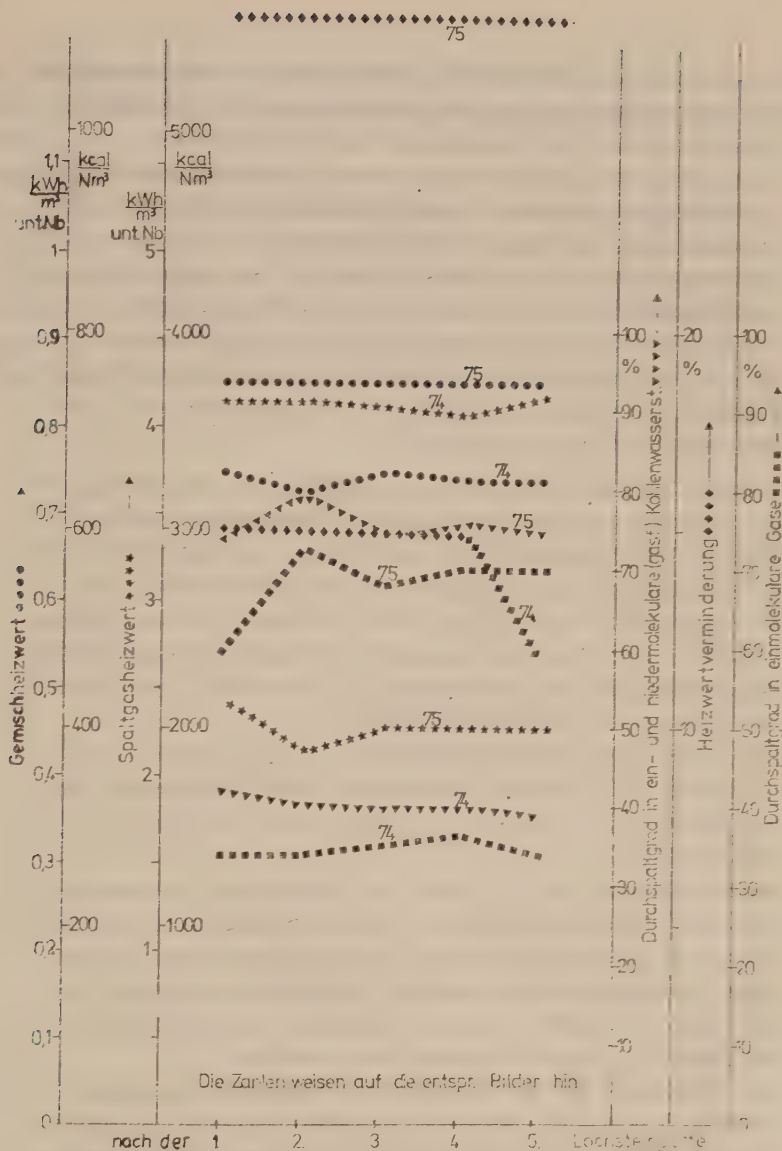


Bild 77 Darstellung entsprechend Bild 70 jedoch für die Werte der Bilder 74 und 75

Einspeisung von Brenngasen verschiedener Zusammensetzungen auf die Verbrennung im Verbrennungsmotor zu erläutern.

Brenngase sind hinsichtlich ihres Verbrennungsverhaltens im Motor nicht direkt vergleichbar mit dem Benzin. Es existiert für sie keine exakte Oktanzahl (ROZ oder MOZ). Trotzdem kann auch ein Motor, der mit Gas betrieben wird zum Klopfen kommen. Dieses Klopfen wird hauptsächlich durch den Wasserstoff- und durch die Kohlenwasserstoffanteile der im Gas vorhandenen Kohlenwasserstoffe mit mehreren C-Atomen, insbesondere der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, hervorgerufen.

Wasserstoff bewirkt durch die Bildung von OH-Radikalen ein Klopfen, welches sich aber im Charakter von dem Klopfen des benzingetriebenen Motors unterscheidet. Es wurde deshalb vorgeschlagen, die Klopfwilligkeit von Brenngas durch eine eigene Größe zu beschreiben. Dieses geschah durch die Festlegung von Methan als klopfunwillige Größe und von Wasserstoff als klopfwillige Größe mit der Definition einer Methanzahl.

Dabei ist aber Wasserstoff nicht einer Oktanzahl ROZ oder MOZ = 0 zu setzen und Methan einer Oktanzahl 100, da Methan sich etwa wie ein Kraftstoff mit der MOZ = 120 verhält.

Kohlenmonoxid besitzt eine hohe Methanzahl, ebenso wirken auch inerte Bestandteile eines Brenngases in Richtung auf eine Erhöhung der Klopfestigkeit des Gases. Rein qualitativ kann deshalb festgestellt werden, daß die Klopfestigkeit eines Spaltgases mit dem Durchspaltgrad zu einmolekularen Gasen wächst.

Der Charakter der verbleibenden nichteinmolekularen Kohlenwasserstoffe hat aber ebenfalls einen beachtlichen Einfluß, vor allem in der Hinsicht, ob es sich um gesättigte oder um ungesättigte Gaskomponenten handelt. Im allgemeinen können Spaltgase zu den sehr klopfesten Motorkraftstoffen gerechnet werden ( $MOZ > 100$ ).

In den Ausführungen wurde die Wasserdampfkomponente aus den Überlegungen herausgelassen. Dieses hat seine Ursache darin, daß der erwähnte Katalysator in den meisten Betriebszuständen wenig Wasserdampf bildet, der besonders hinsichtlich des Brenngas-Luft-Gemisches vernachlässigbar ist. Für Vergasungsreaktionen, bei denen neben  $\text{CO}_2$  auch Wasserdampf in größerer Menge gebildet wird, kann diese Komponente schon deshalb nicht vernachlässigt werden, da die Wasserdampfkomponente einen anderen Einfluß auf die Verbrennung im Motor hat als das  $\text{CO}_2$ .

## 5. Anwendung der entwickelten Systeme als Zwischenstufe in Energieerzeugungsanlagen

### 5.1 Bedeutung des Vergasungsprozesses in der Energieerzeugung

Die Bedeutung des Brenngases zum Betrieb von Wärmeerzeugern, Verbrennungsmotoren und Gasturbinen war lange Zeit auf die Erhöhung der Lebensdauer der jeweiligen Anlagen beschränkt. Diese wiederum konnten im Laufe der Zeit durch technische Verbesserungen so erhöht werden, daß ein Einsatz des aufwendig zu transportierenden Gases wenig lohnend erschien. Erste Ansätze einer Kopplung von Vergasungseinrichtung und Motor, wie sie in [64] bis [67] beschrieben sind, fanden deshalb keine Beachtung.

Ihre Bedeutung hinsichtlich ihrer Verwendung für in Verbrennungsmotoren nicht einsetzbarer Kohlenwasserstoffe blieb ebenfalls beschränkt.

Die energiewirtschaftlichen Gesichtspunkte der Gaserzeugung durch Schaffung von Wärmesenken mit endothermen Gaserzeugungsreaktionen, die vollständigere Verbrennung und die durch fehlende Heißkorrosion bei Turbinen mögliche Wirkungsgradsteigerung wurde erstmals von Mühlberg [68] erkannt und von Emmerling [69] für den Gasturbinenprozeß und für Kolbenmotoren theoretisch untersucht.

Die zunehmende Luftverschmutzung brachte eine neue Seite der Verbrennung von Gasen im Vergleich zur Verbrennung flüssiger Kohlenwasserstoffe stärker in den Vordergrund, nämlich seine auch bei großem Luftüberschuß vollständigere und damit schadstoffärmere Verbrennung.

In [70] und [71] wird anhand von Testserien mit Flüssiggas, Erdgas und Reformergas betriebenen Motoren nachgewiesen, daß in dieser Reihenfolge gegenüber dem Benzinbetrieb in steigendem Maße eine Emissionsverminderung an Schadstoffen eintritt.

In [70] werden mit Erdgas betriebene Fahrzeuge in 5.000-Meilen-Dauertest eingesetzt, wobei auch hier überzeugende Ergebnisse hinsichtlich der Schadstoffemissionsverminderung erzielt werden.

Eine Vielzahl von Veröffentlichungen der letzten Jahre weisen auf die Notwendigkeit der Schadstoffverminderung der Energieerzeuger hin, in dem sie das Ausmaß und den Charakter der Luftverunreinigung beschreiben. So beschreibt S. Peters in [72] schon die Bedeutung und Auswirkung der  $\text{NO}_x$ -Emission und gibt Methoden zu ihrer Verringerung an. Coffin [73] zeigt die gesundheitlichen Aspekte der in der Luft gelösten polycyclischen Kohlenwasserstoffe auf (mit ausführlicher Literaturangabe). Anson, Clarke, Cunningham und Todd [74] finden eine mengenmäßige Analogie zwischen der CO-Emission und der Emission anderer brennbarer Komponenten bei dem Verbrennungsprozeß, so daß für diese Stoffe die Höhe des CO-Ausstoßes charakteristisch ist.

Stickoxidmessungen an Kesselanlagen einer Heizzentrale führen Sommers, Bathke und Menzel [75] durch. Die Schadstoffemission von Kraftfahrzeugmotoren untersuchen Voigtsberger und Matzkuhn in [76]. An Personen- und Lastkraftwagen messen Haagebrauch, Lauch und Meeka in [78] die Emission mehrkerniger Kohlenwasserstoffe. Gruden geht neben der Abgasemission von 4-Takt-Ottomotoren in [77] auch auf den Abgasgeruch ein. Eine Reihe Vorschläge zur Verringerung der schädlichen Abgasemissionen werden in [82] beschrieben. Die Umweltverschmutzung aus der Sicht der Energiewirtschaft betrachtet Schürmann in [79]. In [80] werden einige Beiträge vom 2. Internationalen Kongreß "Reinhaltung der Luft" beschrieben. Die toxischen Effekte der Luftverunreinigungen auf den Menschen wurden von Mueller und Hightcock in [81] aufgezeigt. Die toxische Wirkung, speziell des Kohlenmonoxids, werden von Jorissen und Firnbacher in [82] zusammenge-

stellt. Besondere Beachtung finden in den letzten Jahren die Emissionen des nachweislich krebserregenden Benz-a-pyren. So führen Watanabe und Tomita Messungen über krebserregende Kohlenwasserstoffe in der Luft von Osaka durch, die in [83] beschrieben werden. G. Grimmer [84] geht ebenfalls auf die carzinogenen Stoffe der Abgasemissionen aus medizinischer Sicht ein und entwickelt eine Analysentechnik zur Messung der carzinogenen Anteile des Abgases.

Von Natsumoto, Toda und Nohira werden in [85]  $\text{NO}_x$ -Messungen bei kleinen Benzinmotoren durchgeführt. Die Bildung der Stickoxide werden theoretisch von Frie [86] und Bernhardt [87] untersucht. Die Abgasemissionen des Ottomotors bei klopfender Verbrennung ist in [88] dargestellt.

Es hat in letzter Zeit nicht an Versuchen gefehlt, diese Abgasemissionen durch Maßnahmen an den Energieerzeugern und Motoren zu verringern. Mühlberg untersucht in [89] die Abgasrückführung, wobei er auch auf die Kombination dieser Maßnahme mit der Abgasturboaufladung im Zusammenhang mit dem Dieselmotor eingeht. Ebenfalls auf die Abgasrückführung und den Einfluß der Benzinverdampfung, vor allem in Hinsicht auf die Stickoxidreduktion wird in [90], [91] und [92] eingegangen. In [93] und [94] werden alternativ zum Abgas auch andere Stoffe eingegeben und ihre Wirkung in Abhängigkeit von der Wärmekapazität dieser Stoffe diskutiert.

Lee [97] zeigt den Einfluß des Kompressionsverhältnisses, der Gemischanreicherung, des Zündzeitpunktes und der Kühlwassertemperatur auf die Abgasemission und Leistung. Der Einfluß des Kompressionsverhältnisses auf die Abgasemission wird von Felt und Krause [98] untersucht. Eberan-Eberhorst zeigt in [95] die Abgasprobleme bei Fahrzeugmotoren und in [96] Wege zur Abgasemissionsverringern. Zu den Problemen der heutigen Automobiltech-

nik nehmen Rixmann, Hailer und Schmid [99] Stellung. In [ 100 ] werden von Mühlberg die möglichen Verfahren der Emissionsverringerung bei Kraftfahrzeugen hinsichtlich ihrer sofortigen, mittelfristigen und langfristigen Realisierung zusammengestellt.

Diese Maßnahmen reichen jedoch zeitlich nicht aus, um die von den toxischen Gesichtspunkten für den Menschen her aufgestellten Normen, Gesetzesentwürfe und Gesetze für die Begrenzung der Schadstoffemissionen ab 1977 zu erfüllen. Als generelle Lösung dieses Problems wurde die Abgasnachbehandlung entwickelt. Von der ursprünglichen Vorstellung, einen kleinen Raum in der Auspuffanlage mit Katalysator zu füllen, dem Abgas etwas Luft zuzuführen und nun dem Katalysator zu überlassen, alle Schadstoffe vom Start an umzusetzen ohne zusätzliche motorische Maßnahmen, hat sich inzwischen einiges geändert, da es einen solchen Katalysator nicht gibt und wahrscheinlich auch nicht geben kann. Die Veränderungen in der Verfahrensführung der Abgasnachverbrennung, die notwendig waren, um den Katalysator wirksam werden zu lassen, sind

- starke Anfettung des Kraftstoff-Luft-Gemisches zur Stickoxidumsetzung und zum schnellen Aufheizen des Katalysators in der Startphase und
- Zusatzlufteinblasung vor der Oxidationsstufe mit den sekundären Wirkungen der
- bis zu 30 %igen Verbrauchserhöhung,
- ungleichmäßigen und hohen Belastung des Katalysators, die die Lebensdauer begrenzt,
- Erhöhung des Auspuffdruckes mit der damit verbundenen Leistungsreduktion und
- Verteuerung des Fahrzeuges.

Darüber hinaus ergibt sich die Notwendigkeit, einen bleifreien hochoktanigen Brennstoff einzusetzen und eine problematische Handhabung bei Ausfällen. Zum Stand dieser Arbeiten wird in [101] die Überschrift gewählt: "Noch nicht im Griff". Die neuesten Konzepte der einzelnen Firmen für 1976 sind in [102] aufgeführt. Dabei haben sich Vorstellungen, wie sie in [103] beschrieben sind, natürlich nicht durchgesetzt. In Konkurrenz für Nachverbrennungskatalysatoren stehen heute die Füllkörper- und die Wabenkeramiken, mit einer allgemein eindeutigen Bevorzugung der Letzteren. Dieses geht auch aus dem von Obländer und Abthoff in [139] beschriebenen Stand der Arbeiten auf diesem Gebiet bei der Daimler-Benz AG hervor. Frühere Arbeiten [103], [104] und [105] gehen bei der Abgasentgiftung von füllkörperartigen Katalysatoren aus. Die zur Umsetzung der Stickoxide aufwendige erste, mit den Abgasen eines fetten Gemisches gespeiste Katalysatorstufe kann nach einem Verfahren, welches von Zechmüll und Baumann in [106] beschrieben ist, dann entfallen, wenn

- das Luftverhältnis für den Verbrennungsmotor  $\lambda$  in engen Grenzen nahe 1 gehalten werden kann durch eine schnelle Analyse ( $\lambda$ -Sonde) und genaue Regelung des Gemisches (Einspritzregelung) und
- der Katalysator bei diesen mageren  $\lambda$ -Verhältnissen so wie vorgeschrieben arbeitet, was nicht unbedingt und vor allem bei tieferen Temperaturen nicht zu erwarten ist.

Die thermische und katalytische Abgas- und Abluftreinigung wurden in allgemeiner Form von Ruhl in [107] und von Brand in [108] behandelt.

## 5.2 Der Spaltvergaser

Eine Vielzahl von Problemen beim Einsatz der beschriebenen Methoden wird durch die Verwendung von Gas als Motorentreibstoff, insbesondere wenn das Gas in dem Fahrzeug aus dem Benzin gewonnen wird, befriedigend gelöst. In [109], [110], [111] und [113] ist das Spaltvergaserverfahren beschrieben. Es unterscheidet sich von den anderen Verfahren im wesentlichen hinsichtlich seiner Verfahrensführung.

Newkirk [112] setzt in seinem Gaserzeuger Benzin mit Wasserdampf um, wobei er auf Grund der endothermen Wärmetönung des Prozesses den Reaktor beheizen muß. Das Wasser muß getankt oder aus dem Abgas auskondensiert werden. Soll ein Motor, welcher mit einem solchen Gaserzeuger gekoppelt ist, plötzlich beschleunigt werden, so führt der erhöhte Durchsatz zu einer starken Absenkung der Temperatur, die gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit gerade zu dem Zeitpunkt herabsetzt, zu dem durch den erhöhten Durchsatz eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit notwendig wäre. Der Start eines solchen Gerätes ist im Vergleich zu dem Start heutiger Motoren undiskutabel, (Gaspuffer notwendig).

Mühlberg [115] schlägt eine rein exotherme Umsetzung mit Luft vor, die ebenfalls problematisch ist. Wird bei einer solchen Einheit der Durchsatz erhöht, so erhöht sich gleichzeitig durch die geringer werdende spezifische Wärmeableitung des Reaktors die Reaktionstemperatur. Durch gesteuerte Vorwärmung der Vergasungsluft soll dabei die Reaktionstemperatur begrenzt werden, da die Absenkung der Vergasungsluftmenge pro Benzinmenge nicht beliebig erfolgen kann, um u.a. rußbildende Nebenreaktionen zu vermeiden.

Bei Einsatz von Luft und Abgas gleichzeitig wird eine fast isotherme Prozeßführung bei in weiten Grenzen beliebigem Oxidationsmittelmenge zu Benzin-Verhältnis er-

möglichst. Bei Lastwechseländerungen können die Betriebswerte des Spaltvergasers, außer dem Durchsatz, konstant gehalten werden mit einer kleinen Korrektur des Luft-zu Abgas-Verhältnisses zur Temperatursteuerung des Reaktors. Die fast isotherme Betriebsweise wird - wie bereits erwähnt - dadurch erreicht, daß das Vergasungsmittel Luft nicht ausschließlich der ersten Lochsteinplatte zugeführt wird, sondern, wie in Bild 78 ersichtlich, in mehreren Stufen (3 Stufen) dem Spaltvergaser zugeleitet wird. Dadurch wird erreicht, daß in jeder Stufe ein ausreichender exothermer Reaktionsanteil entsteht, der den Katalysator über der ganzen Spaltvergaserlänge auf gleicher, für die Umsetzung optimaler Betriebstemperatur halten kann (isotherme Reaktionsführung). Diese Maßnahme wird jedoch dann mit einer Einschränkung durchgeführt, wenn die Austrittstemperatur des Spaltvergasers so hoch ist, daß Nebenreaktionen, die u.a. auch rußbildend sein können, im anschließenden Wärmetauscher stattfinden. In diesem Fall wird die letzte Stufe ohne Luftzufuhr so gestaltet, daß eine möglichst starke Temperaturabsenkung durch endotherme Reaktionen (katalytische Abkühlung) ermöglicht wird.

### 5.3 Zusammenwirken eines Spaltvergasers mit einem 4-Takt-Verbrennungsmotor

#### 5.3.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

Zur Ermittlung von Vergleichswerten von Spaltgasbetrieb und Benzinbetrieb, Zusammenhängen von Spaltgasqualität, Motorbetriebswerten und Abgasemissionen und zur Abstimmung von Spaltvergaseranlagen und Motoren wurden verschiedene Versuchsstände erstellt und betrieben.

Die Vorversuche wurden mit zwei 1,2 l-Motoren gefahren. Auf Prüfständen wurden Motoren mit 1,6 l, 1,7 l, 1,9 l und 2,0 l Hubraum eingesetzt.

Bild 78 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanordnung.

Hauptbindeglied zwischen dem Spaltvergaser und dem Motor ist der Mischer. Durch eine spezielle Konstruktion erzeugt dieser Mischer an der Anschlußstelle für den Spaltvergaser je nach Gasbedarf einen Unterdruck, der entsprechend der Druckverlustcharakteristik des Spaltvergasers diese Widerstände überwindet und die nötige Vergasungsmittelmenge (Luft und Abgas) in den Spaltvergaser einsaugt. Während des Startens wird am Mischer der Unterdruck am Spaltvergaseranschluß durch eine zusätzliche Drossel im Verbrennungsluftstrom erhöht, um eine der niedrigeren Spaltgasqualität des im Startzeitraum erzeugten Spaltgases entsprechend größere Spaltgasmenge einzusaugen.

Während dieses Startprozesses ist das Startgerät in Betrieb. Durch Zünden einer Flamme im oberen Teil des Startgerätes erwärmt sich der Katalysator des Startgerätes auf Anspringtontemperatur, was innerhalb weniger Sekunden möglich ist. Durch Umschalten der Benzinzufuhr auf Direkt einspritzung direkt auf den Startkatalysator erlischt die Flamme im oberen Teil des Gerätes und die weitere Gas erzeugung geschieht nun katalytisch. Das im Startgerät er-

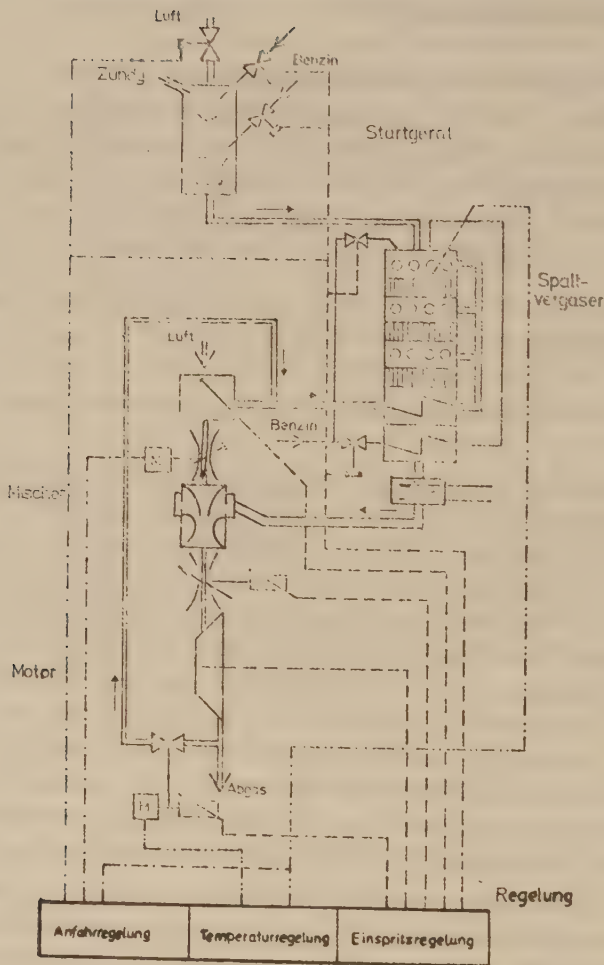


Bild 78 Versuchsanordnung zur Ermittlung von Kennfeldpunkten eines Verbrennungsmotors mit einem Spaltvergaser

zeugte heiße Spaltgas erwärmt den Katalysator des Spaltvergaser. Das Schema zeigt einen 3stufigen Spaltvergaser mit zwei Zwischeneinblasungen.

Nach Erreichen der Anspringtemperatur des Katalysators im Spaltvergaser kann auf eine direkte Einspritzung des Benzins in den Spaltvergaser, nach Erreichen der Verdampfungstemperatur des Benzins im Wärmetauscher auf die im Bild gezeigte indirekte Benzineinspritzung mit einer Verdampfung des eingesetzten Benzins umgeschaltet werden.

Das erzeugte Spaltgas wird, nach Abkühlung im Wärmetauscher, mit den aufzuwärmenden Reaktionskomponenten Benzin und Luft vor Eintritt in den Mischer zweckmäßigerweise durch einen Kühler weiter abgekühlt.

Die Vermischung mit der Verbrennungsluft erfolgte für die Messungen in einem gedrosselten (mit Choke) Doppelventurimischer, d.h. die Verbrennungsluft wurde zur Erzeugung eines Unterdruckes auf der Spaltgasseite durch eine Venturidüse gedrosselt und das Gemisch in einer zweiten Venturidüse entspannt und durch darunterliegende Drallschaukeln vermischt. Außerdem konnte die Verbrennungsluft mit einer Art Choke über der ersten Venturidüse zusätzlich gedrosselt werden.

Die Vergleichsversuche mit Benzin wurden mit der gleichen Vorrichtung gefahren, wobei auf der Spaltgasseite das Ansaugrohr zur Außenluft geöffnet und mit einer Einspritzdüse für Benzin versehen wurde. Dadurch ergab sich eine Mischung für das Benzin in 2 Stufen. In der ersten Stufe vermischte sich das Benzin mit etwa der Hälfte der Verbrennungsluft und trat so vorgemischt in den Doppelventurimischer ein, in dem die zweite Mischung erfolgte. Damit konnten im stationären Betriebszustand reproduzierbare Betriebszustände gleichen Kraftstoffeinsatzes verwirklicht werden.

Für den Spaltgasbetrieb erfolgte die Anpassung der Benzin- bzw. Spaltgasmenge an den jeweiligen Betriebszustand des Motors durch die Ansteuerung der Einspritzdüsen am Wärmetauscher mit einem elektronischen Regler, der die Benzinmenge in Abhängigkeit von der Drehzahl (Anzahl der Einspritzungen je Minute), Drosselklappenstellung (Länge der Einspritzung), Verminderung der Benzinzugabe bei Abgaseinspeisung in den Spaltvergaser und Verminderung der Benzinzugabe bei erhöhter Außenlufttemperatur steuerte. Für die Versuche in Kapitel 5.3.2 wurde eine konstante Einspeisung ohne Regler gewählt.

Die Temperatur des Katalysators im Spaltvergaser wurde vom Regler durch gesteuerte Zugabe ungekühlten Abgases zur Vergasungsluft konstant gehalten.

Zur Durchführung von Vergleichsversuchen von Benzin und Spaltgas erfolgte der Einsatz des Isooktans. Für Messungen, bei denen keine Vergleichsversuche mit direkter Benzineinspritzung durchgeführt wurden, erfolgte der Einsatz eines straightrun-Benzins der mittleren Summenformel  $C_8H_{16}$  und einer Oktanzahl (MOZ) von ca. 65.

Die Herstellerfirma dieser Benzine, Mobil Oil AG Hamburg, achtete auf die Bleifreiheit des Benzins. Schwach bleihaltige Benzine anderer Firmen (VK 91) wirkten sich ungünstig auf die Lebensdauer der Katalysatoren aus. Nach Einsatz solcher Benzine wurden auf den teilweise geschädigten Platten z.T. 0,1 % Pb gefunden.

Die Spaltgas- und Abgaszusammensetzung wurde kontinuierlich überwacht mit Ultrarotgeräten der Siemens AG, Herstellerwerk Karlsruhe, und einem  $NO_x$ -Gerät auf der Basis der Chemiluminiszenz der Firma Thermo-eltron-corp. Waldham Mass. Die Verbrennungsluft wurde aus dem Aufstellungsraum des Motors angesaugt, der im Mittel eine Temperatur von 25 °C aufwies. Die Luftfeuchtigkeit der Versuche in Kapitel 5.3.2 ist nicht bekannt. Bei den in Kapitel 5.3.3 aufgezeigten Betriebswerten lag die Luft-

feuchtigkeit im Mittel bei ca. 50 bis 60 % relative Luftfeuchte.

Die Spaltgaswerte waren während der Messungen nicht konstant. Sie lagen im Mittel bei 11 %  $H_2$ , 13 % CO, 6 %  $CO_2$  und 15 bis 20 % gasförmige Kohlenwasserstoffe einschließlich Methan. Der Rest besteht hauptsächlich aus  $N_2$ .

Die Abgasrückführung in den Spaltvergaser wurde nur bei dem 1,7 l und 2,0 l-Motor eingesetzt und betrug beim 2,0 l-Motor im Mittel 50 %. Bei dem 1,7 l-Motor war die Abgasrückführung stark schwankend und lag im Mittel bei 20 % des Gesamtvolumens des angesaugten Vergasungsmittelvolumens.

### 5.3.2 Vergleichsmessungen von Benzin und Spaltgas als Kraftstoff

An zwei Motoren mit 1,9 l und 2,0 l Hubraum wurden Messungen von Benzin und Spaltgas aus einem angekoppelten Spaltvergaser durchgeführt. Es galt bei diesen Messungen im mittleren Lastbereich festzustellen, welche Auswirkung die Vorvergasung im Vergleich zum direkten Einsatz des Benzins auf

- die Abgasemission an CO und  $NO_x$
- den effektiven spezifischen Verbrauch und
- die Möglichkeit der abgasentgiftenden Gemischabmagerung ( $\lambda$ -Erhöhung)

hat.

Die Vorzündung wurde sowohl für den Benzin- als auch den Spaltgasbetrieb konstant mit 20 ° vOT eingestellt. Bild 79 zeigt einen Vergleich dieser beiden Betriebsweisen bei konstantem Benzinverbrauch und konstanter Drehzahl.

Die konstante Vorzündung ergab sich aus orientierenden Vorversuchen, bei denen festgestellt wurde, daß in dem hauptsächlich untersuchten mittleren Lastbereich eine größere Vorzündung kaum verbrauchsmindernd oder lei-

stungssteigernd wirkte. Andererseits stiegen die  $\text{NO}_x$ -Werte beträchtlich an.

Die Ergebnisse lassen die Vermutung aufkommen, daß durch den Wasserstoffanteil des Spaltgases möglicherweise die Verbrennung im Zylinder mehr beschleunigt wird, als sie durch die Inertanteile des Spaltgases verzögert wird.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Messung des  $\text{NO}_x$  um ein Gerät (Chemieluminiszenzgerät), bei dem alle  $\text{NO}_x$ -Komponenten (hauptsächlich  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und als solches gemessen werden. Diese Methode ist gegenwärtig üblich und zur Bestimmung von Abgaswerten von Verbrennungsmotoren zugelassen.

Bei der Bestimmung des in den Bildern 79 und 80 aufgetragenen  $\lambda$  konnte aus meßtechnischen Gründen nicht auf eine Verbrennungsluft- und Spaltgasmengenmessung zurückgegriffen werden. Die  $\lambda$ -Werte wurden aus den  $\text{CO}_2$ -Werten des Abgases so bestimmt, als wenn kein Spaltvergaser vorgeschaltet worden wäre.

Dieses bedingt eine zu niedrige Angabe des  $\lambda$ -Wertes, der real je nach Spaltgasqualität um 6 bis 20 % höher liegt.\*

Die Meßergebnisse sind in mehrfacher Hinsicht überraschend. Während ein größerer Zündbereich, also ein Betrieb bei höherem  $\lambda$ , durch die Homogenität des Spaltgas-Luft-Gemisches sowie die bessere Gleichverteilung des Gemisches auf die einzelnen Zylinder im Vergleich zur Benzineinspeisung und wahrscheinlich, wie bereits erwähnt, auch durch einen schnelleren Abbrand im Zylinder aufgrund des Wasserstoffanteiles des Gases bei Spaltgasbetrieb erwartet werden konnte, zeigen die bei gleichem  $\lambda$  und fast gleichen Betriebsparametern wesentlich niedrigeren  $\text{NO}_x$ -Emissionen einen relativ überraschenden Effekt. Die niedrige  $\text{CO}$ -Emission über den ganzen  $\lambda$ -Bereich bei  $\lambda > 1,0$ , die sich ebenfalls so begründen läßt, erklärt aber nicht ganz die Verbrauchsverminderung, die wegen der Vorvergasung und der damit verbundenen Heizwertverluste des erzeugten

\*Ausführungen dazu in A.6

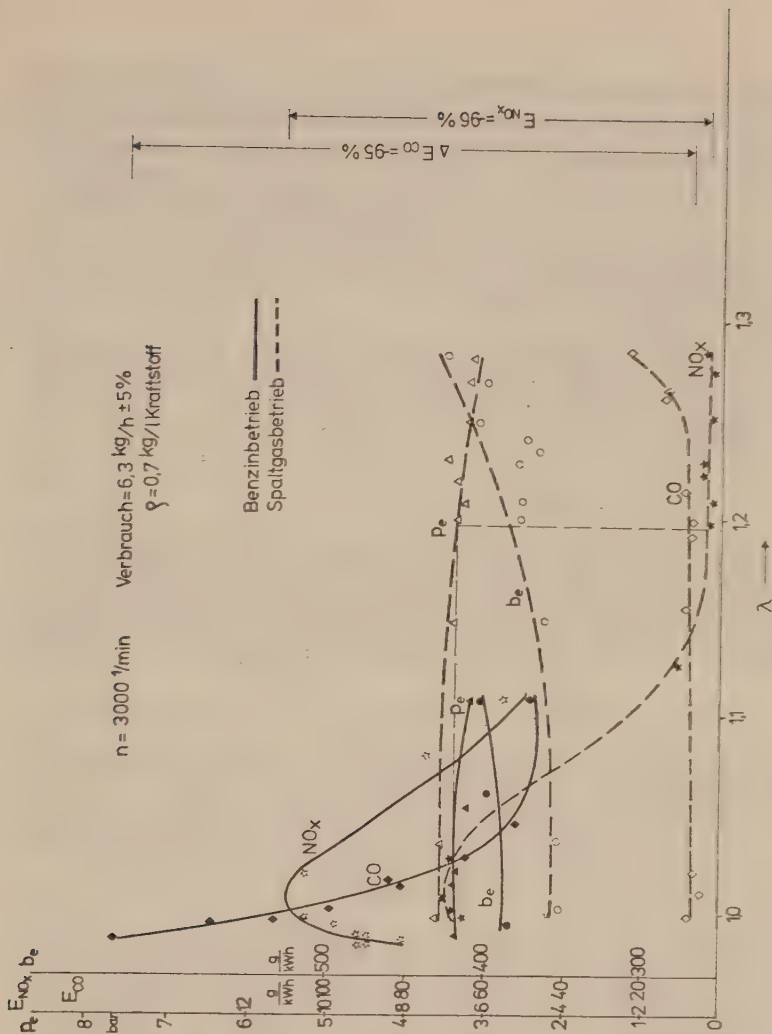


Bild 79 Gemessene Abgasemissionen bei Benzin- und bei Spaltgasbetrieb eines 2,0 l-Motors bei einer Vorzündung von  $20^\circ$  vOT

$p_e$  = effektiver Mitteldruck in  $\text{bar/cm}^2$

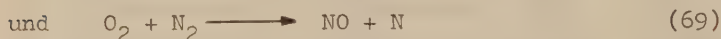
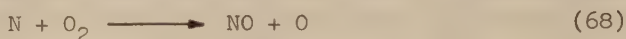
$b_e$  = spezifischer Verbrauch in  $\text{g Benzin/kWh}$

50 % Abgasanteil an der Vergasungsluft, Reaktortemperatur 700 bis  $800^\circ\text{C}$  an der ersten Lochsteinplatte,  $H_u$  Benzin =  $10650 \text{ kcal/kg}$  bzw.  $12,4 \text{ kWh/kg}$

Spaltgases gegenüber dem eingesetzten Benzin, die in Form der Wärmeableitung des Spaltvergasers und der Nachkühlung im Kühler abgeführt werden, nicht wahrscheinlich war.

Für beide Effekte, der prinzipiell niedrigeren  $\text{NO}_x$ -Emission, wie auch für die Verbrauchsverminderung, lassen sich aus der jüngeren Literatur Belege finden, die diese Erscheinungen bestätigen.

Die prinzipiell höheren  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei Benzinbetrieb lassen sich dadurch erklären, daß bei Benzinbetrieb neben den beiden bekannten Zeldovich-Reaktionen



die mit höheren Kohlenwasserstoffen mögliche Fenimore-Reaktion, d.h. der Umsatz von Kohlenwasserstoff-Radikalen, die bei der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe entstehen, mit molekularem Stickstoff gemäß



abläuft, welche bei Spaltgas nicht in dem Maße möglich ist. (Über diese beiden Reaktionen siehe [116] )

Der verringerte Gemischheizwert des Spaltgas-Luft-Gemisches ergibt ebenfalls eine verringerte  $\text{NO}_x$ -Emission (vgl. Bild 65-69).

Bei Spaltgasbetrieb fällt diese Fenimore-Reaktion nicht nur weitgehend weg, sondern es werden möglicherweise die im Spaltgas vorhandenen CO-Anteile während der Verbrennung wirksam durch eine Reduktionsreaktion mit dem NO.

Der zweite Effekt, die Verbrauchsverminderung bei Spaltgasbetrieb, ergibt sich nicht nur aus der vollständigeren Verbrennung, die durch die geringeren Anteile an CO und Kohlenwasserstoffen sichtbar wird. Durch weitere Öffnung der Drosselklappe bei gleicher Leistung, wie es bei Spaltgasbetrieb durch das zusätzliche Spaltgasvolumen und insbesondere durch das zusätzliche Verbrennungsluftvolumen bei hohem  $\lambda$  erforderlich ist, sinkt die Gaswechsel-

arbeit, wodurch die Kraftstoffeinsparung ermöglicht wird. Eine Parallele zu dieser Erscheinung ist die durch [89] insbesondere festgestellte Kraftstoffeinsparung bei Abgasrückführung in das Ansaugrohr, allerdings eines Dieselmotors ohne Luftdrosselung.

Unter der Voraussetzung gleicher Leistung des benzin- und spaltgasbetriebenen Motors ergibt sich somit aus Bild 79 für den 2,0 l-Motor mit 50 % Abgasanteil an der Vergasungsluft eine Emissionsverminderung (siehe gestrichelte Linie in Bild 66) an CO um 94 % und an  $\text{NO}_x$  um 96 %. Der Motor lief bei diesen Werten bei Spaltgasbetrieb sehr ruhig und zeigte ein gutes Beschleunigungsvermögen. Ähnliche Verhältnisse zeigt Bild 80.

Der bei diesem Motor eingesetzte Spaltvergaser ermöglichte einen Betrieb ohne Zugabe von Abgas in die Vergasungsluft des Spaltvergasers. Auch bei diesem Motor ergeben sich ähnliche Kennlinien, die der Tendenz nach mit den Linien aus dem Bild 79 übereinstimmen.

Unter der gleichen Voraussetzung, nämlich der gleichen Leistung bei Benzin- und Spaltgasbetrieb, ergibt sich hier eine Abgasemissionsverminderung bei Spaltgasbetrieb gegenüber Benzinbetrieb (siehe gestrichelte Linie in Bild 80) bei CO um 95 % und bei  $\text{NO}_x$  um 98 % !

Eine Verminderung der Schadstoffemission bei Einsatz von Spaltgas gegenüber Benzin ist jedoch nicht allein Effekt der Vergrößerung des  $\lambda$ -Wertes (Abmagerung). Auch bei gleichen  $\lambda$ -Werten und gleichem effektiven Mitteldruck  $p_e$  ergibt sich eine deutliche Absenkung der CO- und  $\text{NO}_x$ -Emissionswerte. Besonders die langsamere Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Werte mit steigendem  $\lambda$  bei Benzinbetrieb legt den Schluß nahe, daß dabei trotz der Luftüberschusses Verbrennungszonen mit einem  $\lambda$  nahe 1 existieren, während sich bei Einsatz von Spaltgas durch die homogenere Mischung der Luftüberschuß gleichmäßiger verteilt.

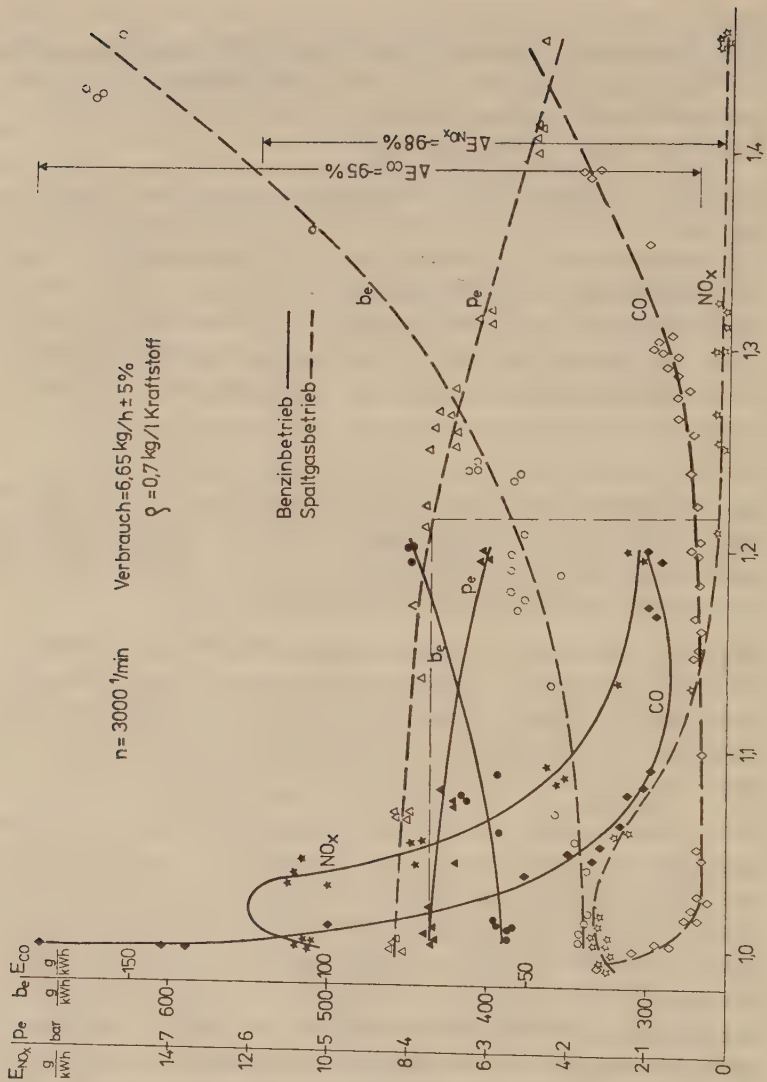


Bild 80 Gemessene Abgaswerte im Teillastbetrieb eines  
1,9 l-Motors

In den Diagrammen sind keine Kohlenwasserstoffwerte mit aufgeführt. Dieses hätte die kontinuierliche Erfassung der Kohlenwasserstoffwerte während der Messung erfordert, was bei den vorhandenen Meßgeräten nicht möglich war, da für die Erfassung von Kohlenwasserstoffanteilen im Abgas für diese Versuche noch kein FID zur Verfügung stand. Die kontinuierlich erfaßten  $\text{CH}_4$ -Werte des Abgases geben andererseits keine diskutable Grundlage für die hier interessierenden Zusammenhänge.

Andererseits gehen von diesen Messungen eines der wichtigsten Beurteilungskriterien für die Wirksamkeit einer Abgasentgiftung aus, dem Benz-a-pyren-Anteil des Abgases, der nachweislich Einfluß auf die krebserregende Wirkung von Motorabgasen hat. Der bei Stichproben des Abgases, die chemisch, massenspektrometisch und mit dem FID analysiert wurden, festgestellte niedrige Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen bei Abgas von spaltgasbetriebenen Motoren läßt vermuten, daß gerade in Hinsicht der Benz-a-pyren-Bildung das Spaltvergaserverfahren besonders vorteilhaft sein könnte. Diesen Nachweis zu führen, wäre wichtig.

### 5.3.3 Einfluß des Luftüberschusses, des Zündwinkels und des effektiven Mitteldruckes $p_e$ auf die $\text{NO}_x$ -Emission

Weitere Messungen an den erwähnten 2,0 und 1,9 l-Motoren wie auch Messungen an einem 1,6 l und einem 1,7 l-Motor, ausschließlich mit angekoppeltem Spaltvergaser (keine Vergleichsversuche mit Benzin), dienten der Ermittlung von Zusammenhängen über die Veränderung der Emissionsverhältnisse dieser Motoren durch den Spaltgasbetrieb. Dabei ist sowohl die  $\text{CO}$ - als auch die Kohlenwasserstoffemission unproblematisch, da sie in allen Betriebszuständen mit einer Luftzahl  $\lambda > 1,0$  extrem niedrig liegen. Die gleiche Aussage läßt sich bei der  $\text{NO}_x$ -Emission nicht gewinnen, da besonders bei hohen effektiven Mitteldrücken

$p_e$  die  $\text{NO}_x$ -Werte erheblich ansteigen (siehe Bild 81). Sie erreichen zwar nicht ganz die Höhe der Emission wie bei Benzinbetrieb, eine Unterschreitung der diskutierten Grenzwerte der amerikanischen Behörde (CVS-Test) für 1976 schien jedoch nicht so einfach gegeben zu sein wie bei den anderen beiden Emissionsarten.

Bild 81 zeigt  $\text{NO}_x$ -Emissionslinien gleichen effektiven Mitteldruckes in Abhängigkeit von der Luftzahl  $\lambda$ .

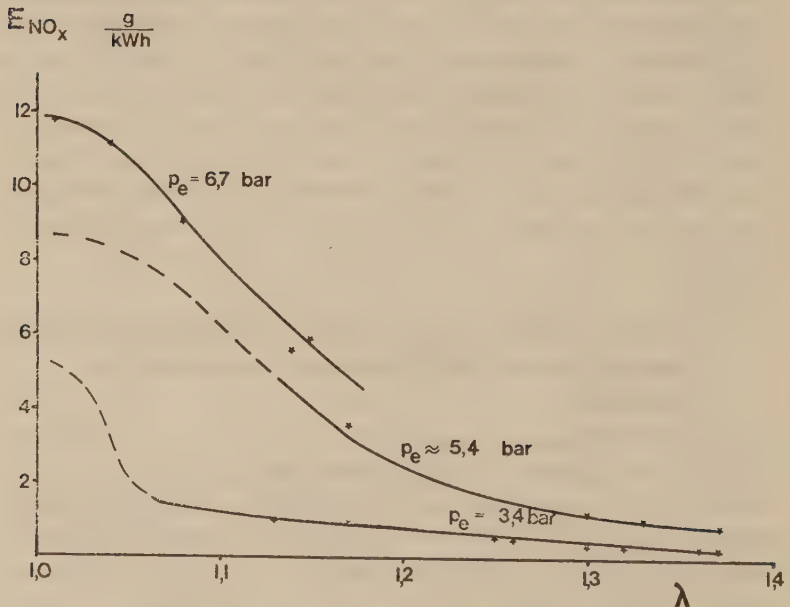


Bild 81 Gemessene  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Abhängigkeit von dem Mitteldruck  $p_e$  und der Luftzahl  $\lambda$  bei Motoren mit 1,6; 1,7; 1,9 und 2,0 l Hubraum

Aus dem Diagramm wird sichtbar, daß die  $\text{NO}_x$ -Emission bei Spaltgasbetrieb erst bei höheren Mitteldrücken wesentlich ansteigt. Ein herausgegriffener Meßwert zeigt dieses ebenfalls. Während die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationswerte für einen benzinbetriebenen Motor auch im Leerlauf 400 - 600 ppm kaum unterschreiten, wurden bei Spaltgasbetrieb im Leerlauf bis herunter 6 ppm  $\text{NO}_x$  gemessen. Bei Viertellast konnten noch Konzentrationswerte von 60 - 100 ppm  $\text{NO}_x$  ermittelt werden.

Um höhere effektive Mitteldrücke im oberen Lastbereich (Erhöhung des Gemischheizwertes) zu erreichen, kann keine beliebige Luftzahl  $\lambda$  zugelassen werden. In den mittleren Leistungsbereichen ist eine hohe Luftzahl  $\lambda$  zweckmäßig, während sie im unteren Lastbereich aus Gründen einer genügend großen Verbrennungsgeschwindigkeit gegebenenfalls wieder etwas zurückgenommen werden muß.

Bild 82 enthält eine Auswahl gemessener optimaler Betriebswerte mit geringem spezifischen Verbrauch. Diese liegen anfangs des mittleren Lastbereiches bei höheren  $\lambda$ -Werten als im oberen Lastbereich. Um gute Verbrauchswerte bei höheren effektiven Mitteldrücken zu erreichen, mußte die Luftzahl  $\lambda$  immer mehr zurückgenommen werden. Die Meßwerte nähern sich mit entsprechend starker Streuung deshalb nicht einer Linie konstanter Luftzahl  $\lambda$ , sondern sie gruppieren sich vielmehr um die strichpunktierte Linie, die sich zu der Beziehung

$$E_{\text{NO}_x} = c \cdot \left( \frac{p_e}{p_o} \right)^1 \quad \text{für } 3 < p_e < 7 \text{ bar} \quad (71)$$

$$E_{\text{NO}_x} = \text{spezifische } \text{NO}_x\text{-Emission } \text{g/kWh}$$

$$c = \text{Konstante, in diesem Zusammenhang}$$

$$1,25 \cdot 10^{-3} \quad \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$$

$$p_e = \text{effektiver Mitteldruck} \quad \text{bar}$$

$$p_o = \text{Umgebungsdruck} \quad \text{bar}$$

$$1 = \text{Konstante, in diesem Fall } 4,62$$

durch Degression annähern läßt. Die Gültigkeit einer solchen Annäherung unterliegt entsprechend großen Einschränkungen.

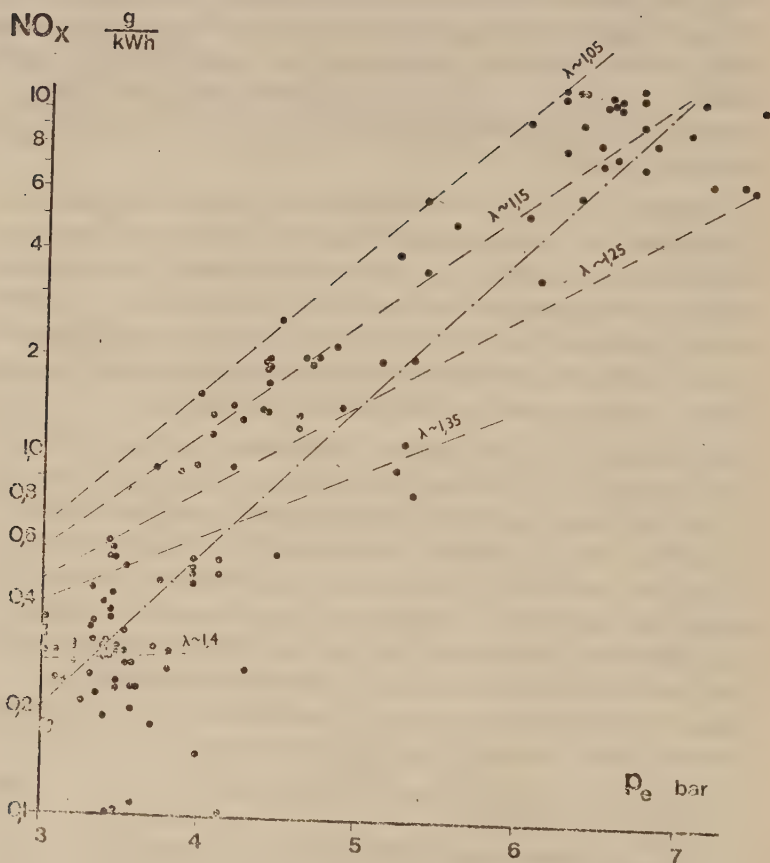


Bild 82 Auswahl von  $\text{NO}_x$ -Emissionen verbrauchsgünstiger Motorenbetriebswerte und Annäherung dieser Werte im Bereich von  $p_e = 3$  bis  $p_e = 7$  bar durch die Beziehung (71).

Einzelne weit abliegende Streupunkte ergeben sich aus Verstellungen der Zündung auf andere Werte als  $20^{\circ}$  vOT.

Unter vereinfachenden Annahmen, wie z.B.

- die spezifischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei einem effektiven Mitteldruck unter 3 bar verhalten sich bis zu einer noch zu bestimmenden unteren Lastgrenze wie die  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei einem effektiven Mitteldruck von 3 bar
- Vernachlässigung der Leerlaufemission
- Behandlung der Beschleunigung und Verzögerungsphasen als quasistationäre Zustände (bei Gas durch bessere Homogenität und Gleichverteilung des Gemisches, möglicherweise auch durch schnelleren Abbrand auf Grund des Wasserstoffanteiles, eher gegeben als bei Benzinbetrieb)

lassen sich Testzyklen mit dieser Beziehung abschätzen.

Wie erwähnt, ergeben sich durch Verstellung der Vorzündung erhebliche Verschiebungen in der Höhe der  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Eine Beibehaltung der Zündverstellung des benzinbetriebenen Motors schien nicht gerechtfertigt, da die leistungs- und verbrauchsoptimalen Werte des Spaltgasbetriebes generell unterhalb der des Benzinbetriebes lagen. Dieses ist auch naheliegend auf Grund der erwähnten Ursachen bei der Verbrennung des Spaltgas-Luft-Gemisches gegenüber dem Benzin-Luft-Gemisch.

Pauschal kann jedoch festgestellt werden, daß die verbrauchsbesten Einstellungen  $\text{NO}_x$ -Emissionen verursachen, die der empirischen Beziehung in Bild 82 recht nahe kommen.

Insgesamt zeigen die Messungen, daß durch die Verwendung von Spaltgas, wie es ein Spaltvergaser mit dem beschriebenen Katalysator liefert, eine erhebliche Schadstoffemissionsverminderung in der Regel von über 90 % bei gleichem Verbrauch erzielt werden kann. Daran ist nicht nur das Gas als solches durch seine bessere Vermischbar-

keit gegenüber dem teilweise noch flüssig eingespeisten Benzin, sondern vor allem die spezielle Zusammensetzung, die durch den Spaltvergaser erreicht wird, beteiligt. Dieses Spaltgas ermöglicht aber vor allem eine hohe Luftzahl  $\lambda$  durch eine gute Homogenisierung und Gleichverteilung der Komponenten und eine damit besonders schadstoffarme Betriebsweise. Gleichzeitig wirkt sich die weitere Eröffnung der Drosselklappe, wie sie bei höheren  $\lambda$  notwendig ist, wie erwähnt, durch Verringerung der Gaswechsellarbeit in einem bestimmten Bereich hinsichtlich eines verminderten Kraftstoffbedarfes aus. Alle diese Ergebnisse wurden, abgesehen von der fühlbaren Wärme der der Vergasungsluft beigemischten Abgaswärme, ohne Einbeziehung der Abgaswärme als Prozeßwärme gewonnen, welches eine weitere Quelle der Wirkungsgradsteigerung des verbrennungsmotorischen Prozesses darstellt.

#### 5.4 Die Gaserzeugung als Wärmesenke in der Ausnutzung der Abwärme

Es liegt nun nahe zu untersuchen, ob der Vergasungsprozeß nicht auch in anderen Prozessen überall dort angewendet werden kann, wo flüssige Brennstoffe eingesetzt werden. Dieses ist deshalb auch naheliegend, da bei den meisten dieser Prozesse, nämlich bei den Wärmeerzeugungsprozessen und bei der Gasturbine, im Gegensatz zu der ottomotorischen Verbrennung die fühlbare Wärme des Spaltgases ohne Sondermaßnahmen (vgl. [69] ) ausgenutzt werden kann, d.h. in allen Betriebspunkten wird hier eine gleich große oder höhere thermische Wirkung und eine Steigerung durch vollständigere Verbrennung erreicht.

Eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades bietet sich durch die Ausnützung der Abwärme zur endothermen Vergasung an. Der Vorteil ergibt sich daraus, daß chemische Energie in der Lage ist, Wärme bei sehr hohen Temperaturen zu entwickeln. Ein gewisser Anteil chemischer Energie kann aber bei der Vergasung durch Einsatz von Katalysatoren und durch Wärmezufuhr bei ca. 800 °C und niedriger gewonnen werden. Dadurch ergibt sich vor der eigentlichen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe noch einmal die Möglichkeit zum Wirkungsgradgewinn hinsichtlich des Gesamtprozesses. Das Problem, welches bei 69 von vielen Seiten beleuchtet wird, stellt sich für den Einsatzstoff Benzin vereinfacht so dar: Bei direkter Verbrennung wird aus 1 kg Benzin ohne Kondensationswärme des Wasserdampfes 12,2 kWh Wärmeenergie gewonnen. Bei vollständiger Umsetzung des Benzins mit Wasserdampf zu Spaltgas wird eine Reaktionswärme von ca. 3,025 kWh verbraucht, wobei der Heizwert des aus dem Benzin gewonnenen Gases um diesen Betrag steigt. Je niedriger nun die Temperatur ist, bei der diese Energie zugeführt werden muß (f(Katalysator)), um so leichter kann diese Wärme aus der Abwärme eines Prozesses gewonnen wer-

den, d.h. im Extremfall, wenn sie voll aus der Abwärme ohne Beeinträchtigung des Wirkungsgrades des übrigen Prozesses entnommen werden könnte, bedeutet dies bei dem Einsatzstoff Benzin eine Steigerung des Wirkungsgrades um 19,8 %. Über diesen Betrag hinaus kann bei Prozessen, bei denen die Brenngaskomponenten im aufgewärmten Zustand zugeführt werden, durch die größere Masse an Brenngas gegenüber der Masse des vergleichsweise eingesetzten flüssigen Brennstoffes auch mehr fühlbare Wärme in den Prozeß auf diese Weise rezirkuliert werden. [69] beschäftigt sich eingehender mit diesem Sachverhalt.

Zur qualitativen Erläuterung der Wirksamkeit dieses Effektes sollen die Energieerzeugungsverfahren in 2 Kategorien eingeteilt werden:

1. die erzeugte Wärme wird bis zur Rauchgaskondensationstemperatur nahezu vollständig ausgenutzt, (Dampfkraftwerk),
2. die erzeugte Wärme wird nur bis zu einer relativ hohen Temperaturgrenze und unterhalb dieser nicht oder nur zum Teil ausgenutzt.

Im ersten Fall bringt die Schaffung einer Wärmesenke durch den Vergasungsprozeß an sich keinen thermodynamischen Vorteil (es sei denn indirekt über die Verminderung der Rauchgasmenge aufgrund einer anderen Verbrennungssteuerung der Gasverbrennung (mit kleinerem  $\lambda$ )). Zu beachten ist dabei jedoch, daß bei der Gasverbrennung insbesondere im Teillastgebiet der Wirkungsgrad der Verbrennung gegenüber der Verbrennung flüssiger Kohlenwasserstoffe teilweise erheblich erhöht wird.

Im 2. Fall wird sich in jedem Fall bei dem Vergasungsverfahren darüber hinaus einen Wirkungsgradgewinn ergeben. So kann die Aufwärmung der Komponenten für die Vergasung und die bis zu dieser Temperatur mögliche Teilvergasung hinsichtlich des Wirkungsgradgewinnes voll eingerechnet werden. Liegt die Vergasungstemperatur unter-

halb der Temperaturgrenze, so empfiehlt sich ein endothermes Verfahren (Wärmesenke), im anderen Fall kann wahlweise das isotherme Verfahren (Spaltvergaser mit Wasserdampf statt Abgas) unter Erzielung des gleichen Wirkungsgradgewinns wie durch Einsatz des endothermen Verfahrens zum Einsatz kommen. Als Beispiel sollen einige Prozesse betrachtet werden:

#### 1. der Siemens-Martin-Ofen

Die Stahlerwärmung im Siemens-Martin-Ofen benötigt hauptsächlich Wärme oberhalb der Schmelztemperatur des Stahles, also oberhalb  $1450^{\circ}\text{C}$ . Die unter dieser Temperatur liegende Wärme wird nur z.T. ausgenutzt durch die regenerative Vorwärmung der Luft und des Gases. Ein endothermer Vergasungsprozeß würde hinsichtlich des Wärmeverbrauchs nur auf Kosten der Verringerung der überreichlichen Wärme für die Vorheizung der Komponenten vor sich gehen, und die dabei gewonnene chemische Energie würde voll im Temperaturniveau oberhalb von  $1450^{\circ}\text{C}$  wieder frei werden. Der Wirkungsgradgewinn läge bei diesem Prozeß nahe dem theoretischen Gewinn von 19,8 %. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich in der Stahlbehandlung bei Glühprozessen u.a.

#### 2. die Gasturbine

Die Austrittstemperatur der heutigen Gasturbinen reicht nicht aus, um den Wärmebedarf des endothermen Vergasungsprozesses vollständig aus der Abwärme zu decken, so daß für diesen Einsatz auch das isotherme Verfahren in Konkurrenz steht. Es ist jedoch zu erwarten, daß durch Einsatz von Gas und die damit ent-

fallende aschebedingte (vanadiumbedingte) Heißkorosion der Flüssigkeitsverbrennung an den Turbinenschaufeln, die Arbeitstemperatur heraufgesetzt wird. Damit können sich ähnliche Verhältnisse wie bei dem 1. Beispiel einstellen, so daß das endotherme Verfahren dann einen weiteren Wirkungsgradgewinn gegenüber dem isothermen Verfahren bringt (siehe auch [68] ).

Entscheidend jedoch für den Einsatz des Vergasungsverfahrens aus der heutigen Sicht ist vor allem die Verminderung der Schadstoffemission. Jubb [117] und Cornelius und Wade [118] berichten über die Zusammenhänge bei der Entstehung und Ableitung von Schadstoffen bei dem Gasturbinenprozeß. Fahrzeuggasturbinen beschreiben Amann, Wade und Yu in [119] , Eckert in [120] und Ford und Schnabel in [121] . Die Verhältnisse der gasgefeuerten Gasturbine sind von Dibelius und Walzer in [122] dargestellt.

Insgesamt zeigt sich bei einer Literaturstudie, daß die angestrebte insgesamt magere Verbrennung, die eine Begrenzung der  $\text{NO}_x$ -Emission zulassen würde, durch die engen Zündgrenzen eines Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisches in weit geringerem Maße realisierbar ist, als bei dem Einsatz von Brenngas, insbesondere wasserstoffhaltigem Brenngas (Spaltgas).

### 5.5 Die Vorvergasung bei Brennersystemen

Die Notwendigkeit einer Vorvergasung wird in der heutigen Verbrennungstechnik allgemein anerkannt. Dabei erfolgt diese Vorvergasung thermisch, gegebenenfalls unter Rußbildung, in der sogenannten zweistufigen Verbrennung, wobei die erste Verbrennungsstufe mit Luftunterschuß arbeitet. Trotz dieser eventuellen Rußbildung ergibt sich bei der anschließenden Verbrennung mit Sekundärluft durch die entstandenen Gasbestandteile eine vollständigere Verbrennung als ohne diese Vorvergasung. Für den Verbrennungsmotor wird eine solche Lösung in [123] vorgestellt.

Für Brenner der Heizungstechnik beschreibt von Meier zu Köcker eine solche Lösung und ihre Problematik in [124]. Industrielle Ausführungen dieser Geräte sind in [125] [126], [127], [128], [129], [131], und [135] ausgeführt. Die Verbrennungsverhältnisse und die dabei entstehenden Schadstoffanteile in Abhängigkeit von dem eingesetzten Brennstoff und den technischen Einrichtungen des Brenners sind aus [130], [132] und [133] ersichtlich.

Das Tropfenmodell, welches auch in [134] beschrieben ist, zeigt deutlich die Zwangsläufigkeit der Schadstoffbildung einer Verbrennung, in die der Brennstoff in Tropfenform eingebracht wird. Vor der eigentlichen Verbrennung muß dabei der Brennstoff durch Wärmeeinstrahlung der Flamme auf der Tropfenoberfläche verdampfen und diffundiert von dieser Stelle in die Oxidationszone. Dabei durchläuft der Brennstoff bei hohem Temperaturgradienten eine Zone, in der der Sauerstoff bereits aufgebraucht ist und die dadurch zur Pyrolysezone für den Kohlenwasserstoff wird.

Ein anderer Aspekt für den Einsatz der katalytischen Vorvergasung des Brennstoffes bei Heizungsbrennern ergibt sich aus den möglichen verfahrenstechnischen Veränderungen bei der Entschwefelung und Entaschung des Rauchgases. Dabei soll als "katalytische" Vorvergasung auch der Fall der Vergasung mit einbezogen werden, der sich bei Einsatz der Platte oberhalb von  $950^{\circ}\text{C}$  ergibt. Dabei ermöglicht die Lochsteinplatte durch die gute Wärmeübertragungsverhältnisse eine rußarme Vergasung von Kohlenwasserstoffen ohne zusätzlichen Katalysatoren. Allerdings kann das  $\lambda$  der Vergasung dabei nicht soweit herunter gesetzt werden wie bei der katalytischen Vergasung, was in diesem Zusammenhang auch nicht gefordert wird.

Der Vorteil ergibt sich daraus, daß der Schwefel nach der Vergasung in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  und konzentrierter als im Abgas vorliegt.  $\text{H}_2\text{S}$  kann nach Abkühlung in der Aktivkohle zu Schwefel und  $\text{H}_2$  zersetzt werden, wie in [136] beschrieben. Das Herauslösen von Feststoffen wurde von Mühlberg durch Teilverdampfung der Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen. Eine eigene Vorstellung geht dahin, den feststoffhaltigen Kohlenwasserstoff in die heißen re-zirkulierenden Spaltgase einzudüsen und nach einer kurzen Verdampfungsstrecke die Feststoffe in einem Zyklon mit Einlaufbeschleunigerdüse, wie in [137] beschrieben, abzuscheiden.

### 5.6 Weitere Einsatzmöglichkeiten

So, wie der Lochsteinplattenkatalysator in der Lage ist, bei niedrigem  $\lambda$  Benzin-Luft-Gemische umzusetzen, so wurden auch Umsetzungen bei hohem  $\lambda$ ,  $\lambda > 2$ , gemessen. Mit diesem Versuchsergebnis läßt sich zusammen mit den Möglichkeiten des Einsatzes von Lochsteinplatten in der Trenntechnik auch eine Lösung für die Abwasserreinigung konstruieren. Droscha spricht in [138] bei Einsatz von Wickelelementen von "optimaler Reinigung industrieller Abwässer". Bei Ersatz einer solchen Kolonne durch Lochsteinplattengegenstromtürme mit kontinuierlicher Abfuhr des biologischen Schlammes und hoher Belebung (großer Luftdurchsatz), sowie Verbrennung des entstehenden Schadstoff-Luft-Gemisches unter Ausnutzung der entstehenden Wärme für die Einstellung einer optimalen Kolonnentemperatur und als Nutzwärme, wäre ein mobiles Abwasserreinigungsverfahren denkbar.

An dieser Stelle sei auch noch einmal die flammlose Hochtemperaturverbrennung erwähnt, die überall dort, wo Gas verbrannt werden soll, eine günstige Form der Wärmeübertragung durch Strahlung bei hoher Strahlungszahl, (Haushaltsbrenner), ermöglicht.

## 6. Zusammenfassung und Entwicklungsausblick

Das vom Verfasser für spezielle Einsatzfälle in der Entwicklung von transportablen Anlagen gewählte verfahrenstechnische Element, die Lochsteinplatte, besitzt eine Reihe von Besonderheiten, die einer theoretischen Klärung bedurften.

Dieses war im Rahmen dieser Arbeit nicht in allen Punkten möglich. Andererseits zeigen die Erläuterungen die Zweckmäßigkeit dieses relativ billigen Elementes für die Lösung von verfahrenstechnischen Problemen insbesondere in der Trenntechnik und bei der heterogenen Katalyse. Die Verwendung der Lochsteinplatte ermöglicht aber auch die Realisierung von Verfahren, die mit anderen verfahrenstechnischen Elementen schlecht verwirklicht werden können. Ein solches Verfahren ist die Niederdruckabsorption von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasen mit Alkaidlauge.

Bei der Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten und Besonderheiten der Lochsteinplatte wurde diese zum Ausgangspunkt einer speziellen Verfahrenstechnik, dem Spaltvergaserverfahren. Dieses Verfahren liefert in Tests bei Betrieb mit Verbrennungsmotoren überraschende Werte, die die Realisierung dieses Verfahrens erstrebenswert erscheinen lassen.

Es wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit etwas näher auf die Kopplung des mit katalytischen Lochsteinplatten ausgerüsteten Vergasungsreaktors mit dem Verbrennungsmotor eingegangen. Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, bei Teillast ohne Mehrverbrauch eine über 90 %ige Schadstoffemissionsverminderung in den Abgasen eines Verbrennungsmotors gegenüber dem Betrieb mit flüssigem Kraftstoff zu erreichen. Weitere Vorteile, wie höhere Lebensdauer des Motors und oktanzahlunabhängige Kraftstoffversorgung, lassen diese Lösung auch aus anderer Sicht vorteilhaft erscheinen.

Andererseits ergeben sich aus dieser Kopplung Anforderungen an den Reaktor hinsichtlich instationärer Betriebsweise, hoher Belastung und kurzer Startzeit, die die Vorteile der Lochsteinplatte in Bezug auf ihre hohe Querwärmeleitfähigkeit und ihrer kurzen Diffusionswege des Gases zur katalytischen Wandung voll ausnutzen. In diesem Zusammenhang werden auch Probleme der Dauerfestigkeit der Lochsteinplatte erwähnt, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht voll untersucht werden konnten.

Insgesamt entstanden somit bei der Erstellung und im wesentlichen angeregt durch die Thematik dieser Arbeit eine Reihe von Ergebnissen, die besonders für den Verfahrenstechniker, der sich mit Kleinstanlagen, Laboranlagen oder transportablen Anlagen beschäftigt, Hinweise geben kann. Darüber hinaus scheint auch eine allgemeine Anwendung der Lochsteinplatte als verfahrenstechnisches und reaktionstechnisches Element in Großanlagen, bedingt durch ihre betriebstechnischen Vorteile, durchaus diskutabel zu sein.

### Literaturverzeichnis

- 1 Koch, C.: "Vorrichtung zur Absorption von Gasen oder von Komponenten aus Gasgemischen", DBP 1 808 623 (1968)
- 2 Koch, C.: "Flammlose katalytische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in porösen Sintersteinen", DOS 1 939 535 (1969)
- 3 Bauer, W., Schiller, D., Singer, E., Koch, C.: "Hochporöser und gasdurchlässiger keramischer Träger, insbesondere für Katalysatoren und Verfahren zu seiner Herstellung", DOS 2 210 438
- 4 Nitzsche, K.G., Kessel, H.: "Keramische Wabenkörper als Katalysatorträger", Werksschrift der Annawerke GmbH, Oeslau
- 5 Du Pont de Nemours International S.A. Genf "Torvex-Wabenstruktur-Keramik", Werksschrift
- 6 Continental Oil Company (Conoco) "Catapal Aluminas", Werksschrift von 1971
- 7 Corning Glass Works "Verfahren zur Herstellung keramischer Gegenstände mit wabenartigen Querschnitten", DOS 1 097 344
- 8 Siemens KPW "Röntgenanalyse verschiedener Preßmassen", unveröffentlicht
- 9 Mentschel, H.: "Festigkeitsanalyse von Lochsteinplatten", unveröffentlicht
- 10 Schwank, G.: "Strahlungsbrenner für gasförmige Brennstoffe", DOS vom 10.5.51, US-Patent 2 775 294
- 11 Helkenberg, F.: "Brennerstein für die flammlose Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen", Britisches Patent 1 165 282
- 12 Keith, C.D., Mooney, J.J.: "Katalytischer Strahlungsheizer", US-Patent 3 441 359
- 13 Milligan, W.C.: "Katalytisch aktives Strahlungsteil", US-Patent 3 302 689
- 14 Libby, W.F.: "Promising Catalyst for Auto Exhaust", Science, Vol. 171 S. 499

- 15 Grave, B.: unveröffentlicht
- 16 Ceramics, Glass, Carbon u. Mica - Mechanical and Electrical Ceramics - Rified Parts, Material Selector, Mid-September 1971, Page 419
- 17 Lehrbuch d. chem. Verfahrenst. VEB Verlag für die Grundstoffindustrie Leipzig 1969
- 18 Scholz, N.: "Berechnung des laminaren und turbulenten Druckabfalls im Rohreinlauf", CIT 32. Jg. (1960) Nr. 6 S. 404
- 19 Schlichting: "Grenzschichttheorie", Verlag G. Braun, Karlsruhe 1958
- 20 Prandtl, L.: Zeitschrift VDE 77, 105 (1933)
- 21 Poiseuille, J.L.: C.R. Acad. Sci. Paris 11 (1840)
- 22 Stanton, T.E., Pannel: Phi. Trans. (A) 214, 199 (1914)
- 23 Frie, W.: "Theoretische Untersuchungen zur Strömung im glatten Rohr", Zschr. f. Naturf. Bd. 23 a, Heft 10, 1968 S. 1478
- 24 Röttscher, H.: "Lösung der Colebrook-Gleichung mit Sonder-Rechenstab", Wärme-, Klima- und Sanitärtechnik, Juni 1972 S. 175
- 25 Nikuradse, J.: "Gesetzmäßigkeit der turbulenten Strömungen in glatten Rohren", VDI-Forschungsheft 356 (1932)
- 26 Kays, W.M.: "Loss Coefficients for Abrupt Changes in Flow Cross Section With Low Reynolds Number Flow in Single and Multiple-Tube Systems", Transactions of the ASME Nov. 1950 S. 1067
- 27 Frie, W., Grave, B.: "Druckverlauf und Verteilung der Elektrolytströmung in Brennstoffzellen-Aggregaten", Siemens Forsch.- und Entwickl.-Ber. Bd. 1 Nr. 1/71 S. 27
- 28 Dubbl: "Taschenbuch für den Maschinenbau", S. 288, Sass, F., Bouche, Ch., 11. Auflage, Spr. Verlag
- 29 Desgleichen, S. 292
- 30 Schack: "Der industrielle Wärmeübergang", 3. Auflage 1948

- 31 Frie, W.: "Temperaturverteilung im Sinterlochstein bei Ausfall der Reaktion in den Randzonen" unveröffentlicht
- 32 Frie, W.: "Spaltgasausbeute bei diffusionsgehemmter Umsetzung in den Poren des Spaltvergasers" unveröffentlicht
- 33 Frie, W.: "Zum Aufheizvorgang" persönliche Mitteilung
- 34 Lewis, W.K., Withney, W.G.: (Zweifilmtheorie) Ind. a. Eng. Chem. 16 (1924) S. 1215
- 35 Higbie, R.: (Absorption in turbulenter Strömung, Penetrationstheorie), Trans. A. I. Ch. Eng. 31 S. 365 (1935)
- 36 Dankwerts: (Oberflächenenerneuerungsmodell mit Verweilzeitspektrum), Chem. Eng. Sci. 2,1 (1953)
- 37 Toor, H.L., Marchello, J.M.: (Beschreibung des Stoffübergangs gasf.-flüssig unter Einbeziehung der Zweifilm- und Penetrationstheorie), A. I. Ch. E. J. 4 Nr. 1 97, (1958)
- 38 Hofmann, H.: Chem. Eng. Sci. 14, 193 (1961)
- 39 Köppner, M.: "Praktikumsvorschrift Reaktionskinetik" Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 40 Boxkes, W.: "Die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung von Dispersionskoeffizienten und deren Anwendung auf den Aufbau einer Füllkörperkolonne" Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg (1966)
- 41 Beek, W.: "Stoffübergang mit und ohne chemische Reaktion" Vorlesungsmanuskript über die Vorlesung an der Technischen Universität Erlangen-Nürnberg (1968)
- 42 Schoenemann, K., Hofmann, H.: "Über die Vorausberechnung chemischer Reaktionsapparate", CIT 29. Jg. 1957 Nr. 10 S. 665
- 43 Bernard, I., Lerner, J.: "Gas-Liquid Contacting Apparatus", US-Patent Nr. 1 097 473

- 44 Kirschbaum: "Destillier- und Rektifiziertech.", Aufl. 1969, Springer-Verlag
- 45 Cremer, G.: "Über den Entwurf eines randgängigkeitsarmen Füllkörpers", CAV Okt. 1972 S. 84
- 46 BASF: "Alkazidlauge M und DIK", Werksschrift
- 47 Bartholome, C., Schröder, W., Friz: "Vergleichende Untersuchungen an Lösungen alkalischer Salze für die Absorption von  $\text{CO}_2$ ", CIT 38. Jg. (1966) H. 5 S. 560
- 48 Benedek/Laszló: "Grundlagen des Chemieingenieurwesens", Leipzig 1965, S. 94-123
- 49 Boettger, G., Fetting, F.: "Chemische Reaktion und Stofftransport beim heterogenen Zerfall von Nickelcarbonyl in einem Ringspalt", CIT 34 (1962) S. 834
- 50 Bräuer, H.W., Fetting, F.: "Chemische Reaktion und Stofftransport bei der heterogenen Äthylen-Hydrierung in einem Strömungsrohr", CIT 36 Heft 9 (1964) S. 921
- 51 Bräuer, H.W., Fetting, F.: "Stofftransport bei Wandreaktion im Einlaufgebiet eines Strömungsrohres", CIT 38. Jg. (1966) Heft 1 S. 30
- 52 Mühle, J.: "Stoffumsatz bei heterogener chemischer Reaktion beliebiger Ordnung", CIT 41 S. 834
- 53 Jeromin, G., Fetting, F.: "Gleichzeitiger Stoff- und Wärmetransport bei Wandreaktionen", Chem. Eng. Sci. (1969) Vol. 24 pp 1161
- 54 Brauer, H., Schmidt-Traub, H.: "Kopplung von Stofftransport und chemischer Reaktion in Rohren", CIT 45. Jg. 1973 Nr. 3 S. 145
- 55 Brauer, H.: "Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen", Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt/Main
- 56 Strickrodt, J.: "Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusion", CIT 33. Jg. (1961) Nr. 1 S. 43
- 57 Cramers und Westerterp: "elements of chemical reactor design and operation" S. 164 ff.

- 58 Bird, R.B., Steward, W.E., Lighthood, E.N.,  
"Transport Phenomena" 7. Aufl. 1966
- 59 Fischbach, K., in Eucken, A. und Jakob, M.:  
Der Chemie-Ingenieur, Bd. III, 1, S. 245,  
Leipzig 1937
- 60 Wagner, C.: "Über den Umsatz an Höchstleistungs-  
katalysatoren", die chemische Technik 18. Jg.  
Nr. 1/2 S. 1 - 24 (1945)
- 61 Townsend, J.S.: Philos. Trans. Roy. Soc. London,  
Ser. A 193, 129 (1899)
- 62 Kirchner, K., Kastenhuber, H., Koch, H., Kral, H.:  
CIT 45 Nr. 1 (1973)
- 63 Jahnke - Emde - Lösch: "Tafeln höherer Funk-  
tionen", Teubner-Verlagsgesellschaft, Stuttgart  
6. Auflage 1960
- 64 Societé des Brevets Catalex in Genf, Schweiz:  
"Verfahren und Vorrichtung zur Speisung von  
Brennkraftmaschinen mit katalytisch gespaltenen  
Kohlenwasserstoffen", DRP 482157 (1929)
- 65 Balachowski, D.: "Vergaservorrichtung mit kataly-  
tischer Aufbereitung des Brennstoffes für  
Brennkraftmaschinen", DRP 739518 (1943)
- 66 Ostwald, H.: "Einrichtung zum Vergasen von  
flüssigen bzw. flüssigkeitsähnlichen Brenn-  
stoffen", DBP 844373
- 67 Wikdahl, L.: "Verfahren zur Durchführung  
exothermer chemischer Reaktionen zwischen gas-  
förmigen Reaktionsteilnehmern unter Gewinnung  
mechanischer Energie", DBP 959547
- 68 Mühlberg, E.: "Verfahren zum Betrieb einer  
Brennkraftmaschine mit kontinuierlicher Ver-  
brennung, beispielsweise einer Gasturbine",  
DBP 1 219732
- 69 Emmerling, W.: "Thermodynamische Untersuchung  
eines neuen Verfahrens der Abwärmerückgewin-  
nung bei Verbrennungskraftmaschinen", Disser-  
tation der Fakultät für Maschinenbau der TH  
Darmstadt (1969)

- 70 Jones, R.W., Corbeil, R.J.: "Natural gas fueled vehicles exhaust emissions and operational characteristics", SAE-paper Nr. 700078
- 71 Lee, R.C.: Wimmer, D.B.: "Exhaust Emission Abatement by Fuel Variations to Produce Lean Combustion" SAE-paper 680769
- 72 Peters, S.: "Die Rolle, Ursachen und Kontrolle der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in der Luftverunreinigung", Plenarvortrag anlässlich des Treffens der VTG im VDI Stuttgart, 1. - 3. Okt. 1968
- 73 Coffin, D.L.: "Health Aspects of Airborne polycyclic Hydrocarbons", SAE paper Nr. 710301
- 74 Anson, S., Clarke, W.H.N., Cunningham, A.T.S., Todd, P.: "Carbon Monoxide As A Combustion Control Parameter", Combustion März 1972
- 75 Sommers, H., Bathke, H., Menzel, O.: "Stickoxidmessungen an den Kesselanlagen einer Heizzentrale", gwf, gas, erdgas 113 (1972) H.1 S. 19
- 76 Voigtberger, P., Matzkuhn, G.: "Untersuchung der Schadstoffemission von Kraftfahrzeugmotoren", ATZ 74 (1972) 10 S. 397-403
- 77 Gruden, D.: "Abgasemission und Abgasgeruch des Viertakt-Fahrzeug-Ottomotors", ATZ 74 (1972) 5 S. 180-188
- 78 Haagebrauch, R.P., Lauch, R.P., Meeka, J.E.: "Emission mehrkerniger Kohlenwasserstoffe von Personen- und Lastkraftwagen", Hgg. Assoc, J. Bd. 27 (1966) Nr. 1 S. 47-56
- 79 Schürmann, H.J.: "Energiewirtschaft und Umwelt", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 25. Jahrgang Nr. 4 S. 204 (1972)
- 80 "Internationaler Kongreß" "Reinhaltung der Luft", Brennst. Wärme-Kraft 23 (1971) Nr. 9 S. 414-417
- 81 Mueller, P.K., Hitchcock, M.: "Air Quality Criteria-Toxicological Appraisal for Oxidants, Nitrogen Oxides, and Hydrocarbons", Journal of the Air Pollution Control Association V. 19 N. 9 (1969) S. 670-676

- 82 Jorissen, H.D., Firnbacher, R.B.: "Wirkungen des Kohlenmonoxid", MTZ 33 (1972) Nr. 2, S. 78
- 83 Watanabe, W., Tomita, K.: "Krebserzeugende Kohlenwasserstoffe in der Luft der Stadt Osaka", Staub-Reinhalt. Luft 27 (1967) Nr. 3 März S. 146
- 84 Grimmer, G.: "Cancerogene Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen", Vortrag von der 17. Vortragstagung der DGKM in Hannover 6. - 9.10. 1965 und in Erdöl und Kohle 18. Jg. 1965 (Nr. 11)
- 85 Natsumoto, K., Toda, T., Nohira, H.: "Oxides of Nitrogen from Smaller Gasoline Engine", SAE-paper Nr. 700145
- 86 Frie, W.: "Stickoxidentwicklung bei der ottomotorischen Verbrennung", unveröffentlicht.
- 87 Bernhardt, W.: "Untersuchungen der Nichtgleichgewichtsvorgänge der im Brennraum von Verbrennungsmotoren ablaufenden Stickoxidreaktionen", Staub, Reinh. Luft 31 (1971) Nr. 7 S. 279-282
- 88 Eberan-Eberhorst, R., Gruden, D., Schwarbauer, G.: "Die Abgasemission des Ottomotors bei klopfender Verbrennung", Erdöl u. K.-Erdg. 25. Jg. (1972) 12 S. 715-748
- 89 Mühlberg, E.: "Abgasrückführung bei Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere bei Dieselmotoren", MTZ 32 (1971) 5 S. 166-172, 327-336
- 90 Hesley, B., Jackson, E.W.: "Recirculation, and its Effects in Combustion Systems", Journal of the Institute of Fuel Juli 1965 S. 290
- 91 Benson, J.D., Stebar, R.F.: "Effects of Charge Dilution on Nitric oxide Emission from a Single-Cylinder Engine", SAE-paper 710008
- 92 Linday, R., Thomas, A., Woodworth, J.A., Zeschmann, E.G.: "Influence of Homogeneous Charge on the Exhaust Emissions of Hydrocarbons, Carbon Monoxide, and Nitric Oxide from a Multi-cylinder Engine", SAE-paper 710588
- 93 Quader, A.A.: "Why Intake Charge Dilution Decreases Nitric Oxide Emission from Spark Ignition Engines

- 94 Ohigashi, S., Kuooda, H., Nakajima, Y., Hayashi, Y., Sugihara, K.: "Heat Capacity Changes Predict Nitrogen Oxides Reduction by Exhaust Gas Recirculation", SAE-paper 710010
- 95 Eberan-Eberhorst, R.: "Über Abgasprobleme der Fahrzeugmotoren", ATZ 73 (1971) 6 S. 221-217
- 96 Eberan-Eberhorst, R.: "Wege zu saubereren Autoabgasen in naher Zukunft", ATZ 74. Jg. Nr. 11 Nov. 1972 S. 425-429
- 97 Lee, R.C.: "Effect of Compression Ratio, Mixture Strenght, Spark Timing, and Coolant Temperature Upon Exhaust Emissions and Power", SAE-paper 710832
- 98 Felt, A.E., Krause, S.R.: "Effects of Compression Ratio Changes on Exhaust Emission", Werksschrift der Ethyl Corporation
- 99 Rixmann, W., Hailer, K.W., Schmid, I.: "Beiträge zu Problemen der heutigen Automobiltechnik", ATZ 74 (1972) 12 S. 469-478
- 100 Mühlberg, E.: Memorandum zum "Umweltschutzprogramm der Bundesregierung, Arbeitsgruppe Verkehr in der Projektgruppe saubere Technologien und Produkte", vom 27.1.1971
- 101 "Noch nicht im Griff", Aufsatz über die Nachverbrennung, OEL-Zeitschrift für die Mineralölwirtschaft Juli 1972 S. 195
- 102 IIEC "Toward the clean-air": The IIEC experience By Dayton H. Clewell (eigene Schrift)
- 103 Kraft, P., Becker, K.K., Keller, K.: "Anordnung zur katalytischen Nachverbrennung von Kraftfahrzeug-Abgasen", DAS 1 594 716
- 104 Grace, W.R., und Co.: "Verfahren zur Herstellung eines platinhaltigen Katalysators zur Oxidation von Abgasen aus Verbrennungskraftmaschinen", DAS 1 167 116
- 105 Universal Oil Products Company in des Plaines "Verwendung eines körnigen Trägerkatalysators zum Entgiften der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren", ÖPS 240834

- 106 Zechnall, R., Baumann, G.: "Reines Abgas bei Otto-Motoren durch geschlossenen Regelkreis", MTZ 34 (1973) 1 S. 7-11
- 107 Ruhl, E.: "Thermische und katalytische Abgasreinigung", CZ-Chemie-Technik, Jahrgang (1972) Nr. 5 S.219
- 108 Brand, H.D.: "Thermische und katalytische Abluftreinigung einschließlich der nassen Beseitigung von Stickoxiden", CZ-Chemie-Technik, Jg. (1972) Nr. 5 S. 224
- 109 Koch, C.: "Verfahren zum Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen", DOS 2 103 008
- 110 Henkel, H.J., Koch, Ch., Kostka, H., v. Szabo, E.: "Kompakter Gasgenerator zur schadstoffarmen Durchführung von Verbrennungsvorgängen", Siemens Forsch. u. Entw. Ber. Bd. 2. (1973) Nr. 1 S. 58-62
- 111 Frie, W.: "Gaszusammensetzung, Heizwerte und Wärmetönung der Spaltgasreaktion", dgl. S. 63-66
- 112 Newkirk, M.S. and Abel, J.L.: "The Boston Reformed Fuel Car", SAE-paper 720670 vom 2. Sept. 1971
- 113 König, A., Lee, W.: "Einsatz gasförmiger Brennstoffe in Kraftfahrzeugen als Maßnahme zur Verringerung der Schadstoffemission", Vortrag zur 10. Internationalen Kraftfahrzeugtechnischen Tagung vom 31.8. - 1.9.72 in Karl-Marx-Stadt
- 114 Mühlberg, E.: "Vorlesungsumdruck, Verbrennungskraftmaschinen", 1970
- 115 Mühlberg, E.: "Verbrennungsmotorisches Verfahren mit außerhalb des Motors stattfindender und über eine partielle Verbrennung erfolgender Vergasung flüssiger Brennstoffe und Kolben-Brennkraftmaschine zur Durchführung des Verfahrens", DOS 2 108 579
- 116 Gašparović, N., Delft: "Stickoxide in den Gasturbinen; Bildung und Gegenmaßnahmen", Brennstoff-Wärme-Kraft Bd. 25 (1973) Nr. 1 S. 1
- 117 Jubb, A.: "The Gas Turbine and its Influence on Pollution of the Environment", CIMAC vom 9. Internationalen Kongreß für Verbrennungsmotoren 1971 Stockholm

- 118 Cornelius, W., Wade, W.R.: "The Formation and Control of Nitric Oxide in a Regenerative Gas Turbine Burner", SAE-paper 700708
- 119 Amann, C.A., Wade, W.R., Yu, M.K.: "Some Factors Affecting Gas Turbine Passenger Car Emission", Research Publication GMR-11220 der GM
- 120 Eckert, B.: "Stand der Entwicklung von Fahrzeug-Gasturbinen", MTZ 33 (1972) Nr. 8 S. 310
- 121 Ford, E., Schnabel, W.: "Gasturbinen für Straßenfahrzeuge", MTZ 31 (1970) 1 S. 27
- 122 Dibelius, G., Walzer, P.: "Gasgefeuerte Gasturbinen", gwf 108 Jg. Heft 11 März 1967
- 123 "Abgasentgiftung auf japanisch", AMT 3/1973 S. 35
- 124 Meier zu Köcker, H.: "Unverbrannte Pyrolyse-Kohlenwasserstoffe in den Verbrennungsgasen eines Ölvergasungsbrenners", Brennstoff-Chemie Bd. 47 Nr. 2 (1966) S. 35
- 125 "Heizgaserzeuger HGE", Brennstoff-Wärme-Kraft Jg. 23 (1971) Nr. 10 S. N 20
- 126 "Der R-Brenner", Firmenschrift der Gesellschaft für Apparatebau mbH, 8032 Gräfelfing b. München
- 127 "Deutsche Babcock u. Wilcox AG", "Vergasungsbrenner für industrielle Feuerungsanlagen", Energie und Technik Aug. 68 S. 268
- 128 "Brenner simuliert Motorabgase", MTZ 33 (1972) 9 S. 384
- 129 Lentjes-Rekuperator, Düsseldorf "Claus-Brenner", Brennstoff-Wärme-Kraft 24 (1972) Nr. 8
- 130 Algermissen, J.: "Der Einfluß der Startreaktion  $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$  auf den zeitlichen Ablauf der Verbrennung von Wasserstoff in Luft", VDI-Forsch.-Heft 549 S. 33
- 131 Huber, L.: "Einrichtung zum Zuführen flüssigen Brennstoffes in einen Schwingbrenner", DAS 1 276 855
- 132 Wolfrum, J.: "Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung", CIT 44 (1972) Nr. 10 S. 656

- 133 Hansen, W.: "Internationale Entwicklungstendenzen bei Heizölbrennern", Öl- und Gasfeuerung 1968 Jg. 13 S. 194
- 134 Meier zu Köcker, H., Klose, W.: "Bewertung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen im Hinblick auf ihre in Diffusionsflammen zu erwartende Rußbildungsneigung", VDI-Berichte Nr. 179, 1972 S. 120
- 135 von Linde, R.: "Brenner für fließfähige Brennstoffe", DBP 1 220 544
- 136 Krill, H.: "Aktivkohle in der Abluftreinigung", CZ-Chemie-Technik 1. Jg. (1972) Nr. 5
- 137 Koch, C.: "Zyklon" DOS 2 038 045
- 138 Droscha, H.: "Optimale Reinigung industrieller Abwässer", CAV 38 (1973) Januar S. 48
- 139 Obländer, K., Abthoff, J.: "Entwicklungsstand der thermischen und katalytischen Nachverbrennung bei Ottomotoren", MTZ 33 (1972) 5 S. 206
- 140 Frie, W.: "Gaszusammensetzung, Heizwerte und Wärmetönung der Spaltgasreaktion", Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber. Bd. 2 (1973) Nr. 1 S. 63

## A n h a n g

|       |                                                                                                                                                            |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.1   | Einfluß und Bestimmung des Kapillardruckes in den Bohrungen einer Lochsteinplatte                                                                          | 192 |
| A.1.1 | Stoffwerte bei 25° C                                                                                                                                       | 192 |
| A.1.2 | Berechnung des $\cos \varphi$ des Kapillardruckes                                                                                                          | 192 |
| A.1.3 | Ermittlung der Grenzgeschwindigkeit in den Bohrungen der benetzten Lochsteinplatte entspr. Bild 22                                                         | 192 |
| A.2   | Wärmeübergangsmessungen an der Lochsteinplatte                                                                                                             | 194 |
| A.2.1 | Beschreibung der Versuchsanordnung zur Ermittlung der Wärmeübergangszahl bei einer katalysatorgetränkten Lochsteinplatte                                   | 194 |
| A.2.2 | Berechnung des $\alpha_c$ aus den gemessenen Werten                                                                                                        | 194 |
| A.3   | Zur mathematischen Entwicklung einer Beziehung für den Aufheizvorgang der Lochsteinplatte                                                                  | 195 |
| A.4   | Zur Ermittlung des Wärmeverbrauchs der Desorption                                                                                                          | 197 |
| A.5   | Beispiel einer Versuchsdurchführung zur Messung der katalytischen Eigenschaften einer Lochsteinplatte bei der Kohlenwasserstoffvergasung (Benzinvergasung) | 199 |
| A.6   | Bestimmung des $\lambda$ -Wertes aus dem $\text{CO}_2$ -Gehalt des Abgases                                                                                 | 204 |

## A n h a n g

### A.1 Einfluß und Bestimmung des Kapillardruckes in den Bohrungen einer Lochsteinplatte

#### A.1.1 Stoffwerte bei 25 °C

Wasser

Dichte  $\rho = 1015,5 [\text{kg/m}^3]$

Oberflächenspannung  $\sigma = 0,07297 [\text{kg/m}]$

Luft

Kinematische Zähigkeit  $\nu = 16,6 \cdot 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$

Dichte  $\rho = 1,154 [\text{kg/m}^3]$

#### A.1.2 Berechnung des $\cos \varphi$ des Kapillardruckes

An Lochsteinplatten mit 1,1 mm Bohrungsdurchmesser wurde eine Saughöhe  $h$  in den Bohrungen von 19 bis 21 mm mit einer Meßhäufung bei 20 mm gemessen. Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned}\cos \varphi &= \frac{h \rho g}{2 \sigma} \\ &= \frac{0,02 \cdot 1015,5 \cdot 0,00055 \cdot 9,81}{2 \cdot 0,07297} \\ \cos \varphi &= 0,752 \qquad \varphi = 41,2^\circ\end{aligned}$$

#### A.1.3 Ermittlung der Grenzgeschwindigkeit in den Bohrungen der benetzten Lochsteinplatte entsprechend Bild 26

Beim Durchströmen einer Bohrung der Lochsteinplatte erniedrigt sich der Druckverlust gegenüber der Summe der Druckverluste aus Kapillarrhöhe der Bohrung, der Flüssigkeitshöhe in der Bohrung und der Flüssigkeitshöhe über der Bohrung, wie sie im Moment des Durchtrittes der ersten Gasblase zu überwinden sind, um die Beträge der Kapillarrhöhe der Bohrung und der Flüssigkeitshöhe in der Bohrung. Für die blasende Bohrung entsteht andererseits ein zusätzlicher Druckverlust durch die Rohrreibung des Gases in der Bohrung der Lochsteinplatte. Bei Vernachlässigung des Einflusses des Flüssigkeitsfilmes

an der Wand der Bohrung kann dieser Druckverlust durch die Bezeichnung (16) beschrieben werden.

Es ergibt sich somit, ehe die nächste Bohrung anfängt zu blasen, das Gleichgewicht:

$$\Delta p_{\text{Kap}} + \Delta p_{\text{FlB}} = \Delta p_{\text{Rohr}}$$

$\Delta p_{\text{Rohr}}$  = Druckverlust des Gases bei Durchströmen der Bohrung der Lochsteinplatte entspr. (16)

also

$$\rho_{\text{Fl}} \cdot g \cdot l + \frac{4 \cdot G}{\rho \cdot d_B \cdot g} \cdot \cos \varphi = \frac{32 \cdot \eta \cdot l}{d_B^2} u_B + \frac{\rho}{2} \left[ \xi_E + 0,09 \frac{l}{d_B} + \left(1 - \frac{A_B}{A_K}\right)^2 \right] u_B^2$$

mit

$l$  = Länge der Bohrung = Dicke der Lochsteinplatte

$\eta$  = dynamische Zähigkeit des Gases

Zur Lösung wird die Gleichung in der Form

$$a u_B^2 + b u_B - c = 0 \quad (72)$$

in einen Tischrechner einprogrammiert mit

$$a = \frac{\rho}{2} \left[ \xi_E + 0,09 \frac{l}{d_B} + \left(1 - \frac{A_B}{A_K}\right)^2 \right] \quad (73)$$

$$b = \frac{32 \eta l}{d_B^2} \quad \text{und} \quad (74)$$

$$c = \rho_{\text{Fl}} \cdot g \cdot l + \frac{4 \cdot G}{\rho \cdot d_B \cdot g} \cos \varphi \quad (75)$$

Die Auswertung dieser Beziehungen ist in Bild 25 enthalten.

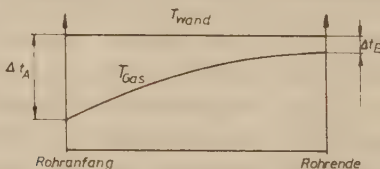
## A.2 Wärmeübergangsmessungen an der Lochsteinplatte

### A.2.1 Beschreibung der Versuchsanordnung zur Ermittlung der Wärmeübergangszahl bei einer katalysatorgetränkten Lochsteinplatte

Bild 29 zeigt die Versuchsanordnung. Der katalytischen Lochsteinplatte wird aus einer Mischeinrichtung ein Benzindampf-Luft-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Gemisch zugeführt. Die Umsetzung erfolgt mit einem  $\lambda < 1$ . Je geringer  $\lambda$  gewählt wird, umso mehr kann bei einer festgehaltenen Reaktionstemperatur der N<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Anteil reduziert werden, da bei niedrigem  $\lambda$  der exotherme Anteil der Verbrennung zugunsten endothermer Vergasungsreaktionen sinkt. Dadurch konnte eine intensive Reaktion in der Lochsteinplatte erzeugt werden. Der überwiegend exotherme Reaktionsanteil aller Betriebszustände ermöglichte einen Betrieb bei hohen Temperaturdifferenzen. Die Gemischzufuhr erfolgte bei 40 °C, die Plattentemperatur wurde zwischen 700 und 900 °C variiert.

### A.2.2 Berechnung des $\alpha_c$ aus den gemessenen Werten

Die in der Lochsteinplatte mit einem Thermoelement gemessene Temperatur  $T_1$  wurde als konstant über die gesamte Platte angenommen. Dieses ist auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit der gemessenen Platte und der homogenen Gemischzufuhr zulässig. Damit ergibt sich folgendes Temperaturprofil (siehe tieferstehendes Bild)



und eine mittlere Temperaturdifferenz entsprechend

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_A - \Delta T_E}{\ln \frac{\Delta T_A}{\Delta T_E}} \quad (76)$$

Mit den eingesetzten Stoffen läßt sich eine mittlere spezifische Wärme  $c_{pm}$  für den Temperaturbereich zwischen Eingangstemperatur  $T_5 = 40^\circ \text{C}$  und der Austrittstemperatur  $T_4$  ermitteln. Chemische Umwandlungen des Gases bleiben hinsichtlich der  $c_{pm}$  unberücksichtigt.

Somit ergibt sich

$$\dot{m} \cdot c_{pm} \cdot \Delta T_{\text{Gas}} = \alpha_c \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (77)$$

$$\alpha_c = \frac{\dot{m} \cdot c_{pm} \cdot \Delta T_{\text{Gas}}}{A \cdot \Delta T_m} \quad (78)$$

$\Delta T_{\text{Gas}}$  Temperaturdifferenz des Gases vor und nach der Lochsteinplatte

Als Oberfläche der Lochsteinplatte wurde die Bohroberfläche und die in Anströmrichtung des Gases liegende Oberfläche gerechnet.

$$A = (0,0011 \cdot \pi \cdot 0,014 \cdot 1170 + \frac{2}{3} \cdot 0,047 \cdot 0,067) \text{m}^2$$

$$A = 0,05868 \text{ m}^2$$

### A.3 Zur mathematischen Entwicklung einer Beziehung für den Aufheizvorgang der Lochsteinplatte

Für die instationäre Wärmeübertragung des Gases an das Wandmaterial der Bohrung können 2 Bilanzen aufgestellt werden:

1. Die Wärme, die vom Gas an die Wand abgegeben wird, wird der fühlbaren Wärme des Gases entzogen

$$\alpha \cdot (T_G - T_B) + c_G \left( \frac{\partial T_G}{\partial t} + u \frac{\partial T_G}{\partial x} \right) = 0 \quad (26)$$

2. Die an die Wand abgegebene Wärme dient der Temperaturerhöhung des Wandmaterials

$$\alpha \cdot (T_G - T_B) = c_B \frac{\partial T_B}{\partial t} \quad (27)$$

Als dimensionslose Variablen seien angeführt

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot x}{c_G \cdot u} \quad (79)$$

$$\tau = \frac{\alpha}{c_B} \cdot \left( t - \frac{z}{u} \right) \quad (80)$$

Damit können die beiden Gleichungen in folgender Weise geschrieben werden:

$$T_G - T_B + \frac{\partial T_G}{\partial \xi} = 0 \quad (81)$$

$$T_G - T_B = \frac{\partial T_B}{\partial \tau} \quad (82)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{\partial T_G}{\partial \tau} - \frac{\partial T_B}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 T_G}{\partial \xi \partial \tau} = 0 \quad (83)$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial \xi} - \frac{\partial T_B}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 T_B}{\partial \tau \partial \xi} \quad (84)$$

Werden beide Gleichungen addiert und

$$T_G - T_B = y \text{ gesetzt, so ergibt sich} \quad (85)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} + \frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 y}{\partial \tau \partial \xi} = 0 \quad (86)$$

Nun wird folgender Lösungsansatz durchgeführt

$$y = e^{-\tau} e^{-\xi} f(u) \quad (87)$$

$$\text{mit } u = \xi \cdot \tau \quad (88)$$

Einsetzen ergibt:

$$-f - f + (\xi + \tau)f' + (f - f'\tau - f'\xi + u f'' + f'') = 0 \quad (89)$$

also

$$u \frac{d^2 f}{du^2} + \frac{df}{du} - f = 0 \rightarrow \frac{d}{du} \left( u \frac{df}{du} \right) - f = 0 \quad (90)$$

oder mit  $u = \omega^2$ :

$$\frac{1}{2\omega} \frac{d}{d\omega} \omega^2 \frac{df}{d\omega} - f = 0 \quad (91)$$

Mit der Lösung unter Verwendung der Bessel-Funktion

$$f = J_0(2i\omega) \quad (92)$$

durch Einsetzen ergibt sich

$$\frac{T - T_0}{T_\infty - T_0} = e^{-\xi} \int_0^\tau d\tau' e^{-\tau'} J_0(2i\sqrt{\xi\tau'}) \text{ für } \tau > 0 \quad (29)$$

die in Kapitel 2.6 als Ergebnis aufgeführte Lösung.

#### A.4 Zur Ermittlung des Wärmeverbrauchs der Desorption

Wie aus den Bildern 39-41 ersichtlich, hat das Dampf- zu Laugen-Verhältnis einen großen Einfluß auf die erforderliche Stufenzahl bei der Desorption.

Bei dem üblichen Betrieb einer Desorptionskolonne, in die als Wärmeträger ausschließlich Dampf eingeblasen wird, kann mit einem konstanten Dampf- zu Laugen-Verhältnis unter diesen Bedingungen nicht gerechnet werden.

Aus der Energie des Desorptionsdampfes wird durch Abkühlung und Kondensation die Desorptionswärme und die Wärmeabgabe an die Umgebung aufgebracht. Dadurch ergeben sich Veränderungen des Dampf- zu Laugen-Verhältnisses und der Desorptionstemperatur, die aufgrund der Partialdruckerniedrigung des Dampfanteiles durch den  $\text{CO}_2$ -Anteil sinkt. Im folgenden sollen die Unterschiede einer Berechnung der Stufenzahl mit und ohne Berücksichtigung der Veränderung des Dampf- zu Laugen-Verhältnisses und der Temperatur demonstriert werden.

Eine auf  $45 \text{ m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3$  Lauge beladene Lauge wird bei konstantem Dampf- zu Laugen-Verhältnis von 0,01 (1 verdampftes Kondensat/1 Lauge) bei  $100^\circ \text{C}$  auf  $20 \text{ m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3$  Lauge desorbiert. Es ergeben sich hierfür aus Bild 40 3 Stufen. Der Desorptionswärmeaufwand ist ohne Berücksichtigung der Umgebungsverluste und des Aufwärmebedarfes der Lauge auf  $100^\circ \text{C}$

$$q = m_D \cdot \Delta i + \frac{1}{x_a + x_e} \cdot \int_{x_e}^{x_a} (942 - 6,98x - 0,00268x^2) dx \quad (48)$$

$$\text{mit } m_D = \frac{1000}{45-20} \cdot 0,01 \text{ kg Dampf}$$

$$\begin{aligned} \Delta i &= i'' - i' + a & a &= \text{Aufwärmenergie des Wassers bis zur Verdampfung je kg} \\ &= 0,712 \text{ kWh/kg} \\ &= (0,2395 + 0,712) \cdot \text{kWh/m}^3\text{CO}_2 \\ &= 0,9515 \text{ kWh/m}^3 \text{CO}_2 \end{aligned}$$

Um diese Wärmemenge mit dem Dampf einzubringen wäre ein Anfangs-Dampf- zu Laugen-Verhältnis von 0,04 l verdampftes Kondensat/l Lauge notwendig.

Mit diesem Dampf ergibt sich in der ersten Stufe ein Dampf- zu Laugenverhältnis von 0,026 mit einer Beladung der Lauge von  $31,5 \text{ m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3\text{Lauge}$  entsprechend Gleichungen (43) und (47). Die Dampfenergie hat auf  $q = 0,6205 \text{ kWh/m}^3\text{CO}_2$  abgenommen. Der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  ist auf 0,1955 bar gestiegen. Damit sinkt die Temperatur des Satt-dampfes unter Voraussetzung ständiger Kondensation auf  $90^\circ \text{ C}$ .

Bei  $90^\circ \text{ C}$  ergibt sich für den 2. theoretischen Boden eine Endbeladung von  $42 \text{ m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3\text{Lauge}$ , wobei das Dampf- zu Laugen-Verhältnis auf 0,0136 abgefallen ist, der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck auf den Wert 41 % angewachsen ist.

Die Kondensationstemperatur beträgt bei diesem Partialdruck  $85^\circ \text{ C}$ . In der 3. theoretischen Stufe wird dann die Beladung von  $45 \text{ m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3\text{Lauge}$  erreicht.

Auch in dieser Rechnung unter Berücksichtigung der Kondensation und der veränderlichen Kondensationstemperatur des Dampfes und damit unterschiedlichen Temperatur der einzelnen Kolonnenböden sind folgende Einflüsse nicht oder nicht voll berücksichtigt:

- Einfluß des Kondensates auf die Verdünnung der Lauge und damit Veränderung der Beladung
- der Dampf über dem Boden wurde mit der Lauge auf dem Boden und die Temperatur des Dampfes unter dem Boden wurde als Laugentemperatur im Boden angenommen, was ebenfalls nur eine Näherung darstellt
- der Aufheizeffekt auf den Dampf durch die sich abkühlende Lauge wurde nicht berücksichtigt
- der Einfluß des veränderlichen Kolonnendruckes auf das Desorptionsgleichgewicht wurde nicht berücksichtigt.

Die Rechnung zeigt an dem Beispiel andererseits, daß die Diagramme in den Bildern 39-41 eine gute erste Näherung zur Kolonnenabschätzung darstellen können.

A.5 Beispiel einer Versuchsdurchführung zur Messung der katalytischen Eigenschaften einer Lochsteinplatte bei der Kohlenwasserstoffvergasung (Benzinvergasung)

Für die Messung der katalytischen Eigenschaften einer Lochsteinplatte mit den Abmessungen entsprechend Bild 1 wurde die in Bild 83 gezeigte Anordnung verwendet. Die Lochsteinplatte befindet sich in dem durch Pfeil gekennzeichneten Anlagenteil. Zur besseren Sichtbarmachung dieses Teiles ist dieses für die Aufnahme etwas nach vorn versetzt angeordnet worden.

Vor dem Reaktor befinden sich rechts die Vorheizer für das Vergasungs - mittel und den Kohlenwasserstoff (Benzin). Unter dem Reaktor ist der Nachkühler sichtbar. Die Einspeisung der Reaktanten wurde durch Schwebekörperdurchflußmesser kontrolliert. Die Einspeisung der Luft erfolgte über ein Regelventil (Bildmitte), welches in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur über einen Schritttregler angesteuert wird. Dieser ermöglicht zusammen mit einer temperaturgesteuerten Abschaltautomatik mit Magnetventilen und Abschaltrelais für die Vorheizer die Durchführung von Dauerversuchen.

Die Regeltemperatur wird wie die Meßtemperatur im Inneren der Lochsteinplatte mit Mantelthermoelementen (1,6 mm Ø), die sich in Sackbohrungen der Lochsteinplatte befinden, ermittelt. Die Registrierung erfolgt kontinuierlich mit einem 12-Punkt-Drucker. Das Meßgas wurde kontinuierlich durch die Membranpumpen der Ultramatgeräte (Siemens) abgepumpt und durch einen Nachkühler und eine Waschflasche gesaugt. Die angezeigten Gasanalysenwerte an  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , sowie die durch Wärmeleitfähigkeitsmesser gemessenen  $\text{H}_2$ -Werte wurden auf Linienschreibern oder einem 6-Punkt-Drucker registriert und täglich mehrmals durch Orsatanalysen überprüft.

Weitere Überprüfungen erfolgten durch ein Janak-Gerät, ein Massenspektrometer und einen Gaschromatographen. Diese Kontrollmessungen ergeben neben einer Überprüfung der Genauigkeit der Ultramatgeräte auch Aufschluß über die Zusammensetzung der verbliebenen höheren Kohlenwasserstoffe hinsichtlich ihres Charakters (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, C-Zahl bzw. Kettenlänge).

Der Versuch wurde nun in folgender Weise betrieben:

1. Zufuhr von Stadtgas und Luft, Zündung des Gemisches vor der Lochsteinplatte.
2. Nach Überschreiten der Anspringtontemperatur der Lochsteinplatte kurzzeitiges Sperren der Luftzufuhr, damit die Flamme vor der Lochsteinplatte erlischt.
3. Erneute Zufuhr des Stadtgas-Luft-Gemisches und Ersetzen des Stadtgases durch den Kohlenwasserstoff (Benzin bzw. Benzindampf).
4. Bei Erreichen der Betriebstemperatur wird durch den Regler die Luftmenge reduziert bzw. bei Zugabe von  $\text{CO}_2$  zur Luft wird die Luftmenge erhöht.

Anhand eines Anwendungsbeispiels soll dies erläutert werden.  $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$  Stadtgas und  $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft werden dem Versuchsreaktor zugeführt und durch Glühkerze vor der Lochsteinplatte zur Entzündung gebracht. Nach 2 Minuten kann die Lochsteinplatte eine Temperatur von über  $400^\circ \text{C}$  erreicht haben. Nach Absperrung der Luftzufuhr werden  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  Gas und  $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft zugeführt. Nach Erhöhen der Luftmenge auf  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  wird  $1,0 \text{ l/h}$  Benzin (mit einer mittleren Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) zugegeben und die Stadtgaszufuhr abgesperrt.

Das Aufheizen der Lochsteinplatte mit Stadtgas ist dabei keine Bedingung. Es bringt lediglich reproduzierbarere Verhältnisse als das Aufheizen mit Benzin, da eine bessere Durchmischung der geringen Volumina an Reaktanten beim Start möglich ist.

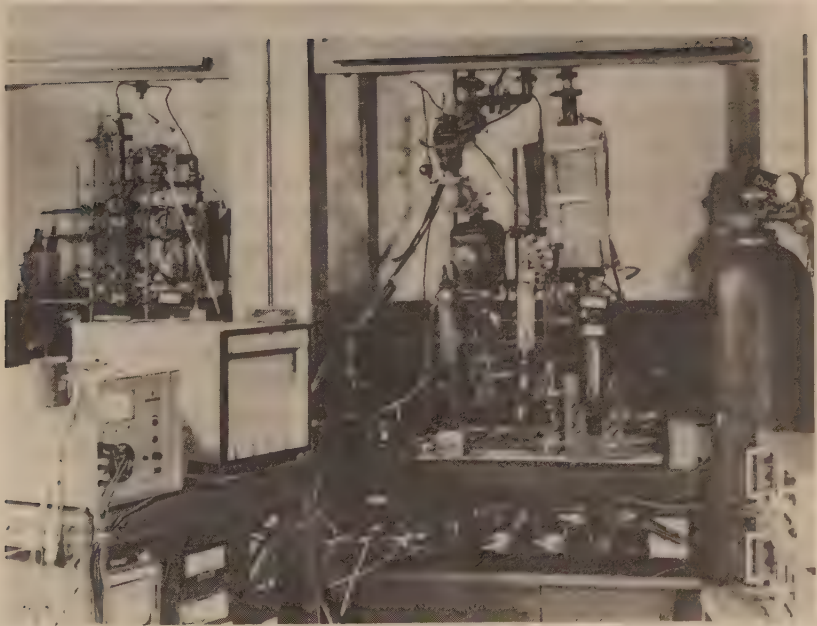


Bild 83 Versuchsanordnung zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften einer Lochsteinplatte (Pfeil) bei der Vergasung von Kohlenwasserstoffen mit Luft und  $\text{CO}_2$  (links Reaktor mit mehreren hintereinander angeordneten runden Lochsteinplatten)

Durch die stärkere Abstrahlung der einzelnen Lochsteinplatte in dieser Versuchseinrichtung gegenüber mehreren hintereinander geschalteten Lochsteinplatten, wie sie z.B. in dem runden Reaktor auf der linken Seite des Bildes erprobt werden (höherer Durchsatz in dieser Versuchsanordnung vorausgesetzt), ergeben sich Temperaturgradienten zwischen den seitlichen Oberflächen der Lochsteinplatte und der Temperatur in den Bohrungen der Lochsteinplatte.

Temperaturgradienten in den Bohrungen der Lochsteinplatte in Strömungsrichtung sind meßtechnisch schwierig zu erfassen, da die Dicke der Lochsteinplatte von ca. 14 mm eine Anordnung mehrerer Meßfühler hintereinander problematisch ist.

Mit einem Strahlungs-pyrometer konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit in den meisten Fällen keine Temperaturunterschiede in den Bohrungen festgestellt werden. Für den Fall stark exotherm geführter Reaktionen bei hohen Reaktionstemperaturen ( $900^{\circ}\text{C}$ ) konnte eine Temperaturerhöhung der Eingangszone der Lochsteinplatte ( $\approx 2\text{ mm}$ ) von ca.  $50^{\circ}\text{C}$  gegenüber der übrigen Bohrungslänge ( $\approx 12\text{ mm}$ ) strahlungs-pyrometrisch festgestellt werden. Die Eingangszone bildete in diesen Fällen eine Zone erhöhter exothermer Reaktionen.

In radialer Richtung waren Temperaturdifferenzen in der abgebildeten Größe der Lochsteinplatte nicht feststellbar. Lochsteinplatten mit einer vierfachen Plattenfläche zeigten radiale Temperaturunterschiede abhängig von der Vermischung bis zu  $40^{\circ}\text{C}$ . Bild 84 zeigt die Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte über einen größeren Zeitraum (140 Stunden). Für diesen Versuch wurden allerdings 3 katalytische Lochsteinplatten hintereinander angeordnet. Dabei zeigt sich eine vorübergehende Änderung der Zusammensetzung in den ersten 30 Stunden (Restmethangehalt).

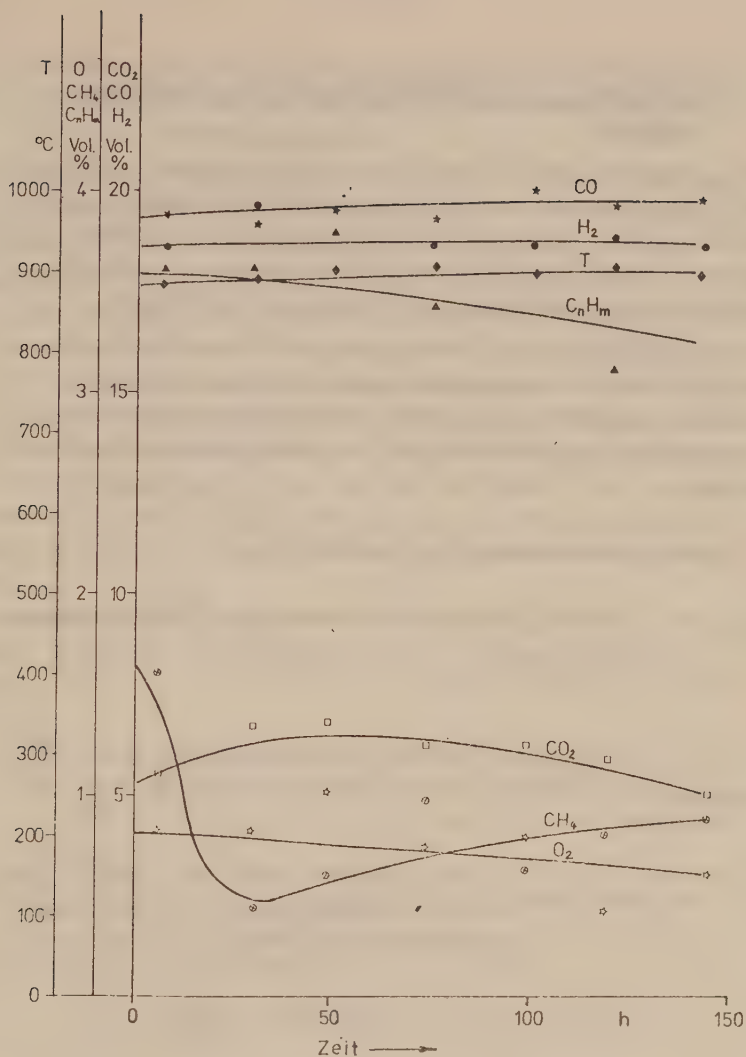


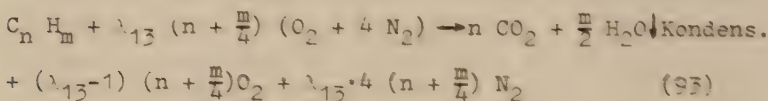
Bild 84 Dauerversuch mit der Anordnung von Bild 83 bei Einsatz von 2,0 l/h Benzin (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>), ca. 3 m<sup>3</sup>/h Luft und 250 l/h CO<sub>2</sub>, jedoch mit 3 hintereinander angeordneten Lochsteinplatten entspr. Bild 1

# A. 6 Bestimmung des $\lambda$ -Wertes aus dem $\text{CO}_2$ -Gehalt des Abgases

Die in den Bildern 79 und 80 auf der Abszisse aufgetragenen  $\lambda$ -Werte wurden aus den  $\text{CO}_2$ -Werten des Abgases extrapoliert. Dabei erfolgte die Bestimmung des  $\lambda$ -Wertes so, als wenn immer eine direkte Verbrennung des Kraftstoffes im Motor, also keine Vorvergasung stattfindet.

Dieser Fall sowie die Vorvergasung mit Abgas und Luft und die dabei zu berücksichtigende Veränderung des  $\lambda$ -Wertes gegenüber dem  $\lambda$ -Wert bei direktem Einsatz des Kraftstoffes in dem Motor sollen im folgenden diskutiert werden:

## 1. Direkte Verbrennung des Benzins ( $\lambda_{13}$ )



$$\% \text{CO}_2 = \frac{100 n_2}{n + (\lambda_{13}-1) \left(n + \frac{m}{4}\right) + \lambda_{13} \cdot 4 \left(n + \frac{m}{4}\right)} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}^*$$

Anzeige (94)

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}} + 1} = \text{Korrekturfaktor durch den Restpartialdruck des Wasserdampfes} = f(\text{Kondensationstemperatur} (\approx 0,5...4 \, \%))$$

$$n_2 + (\lambda_{13}-1) \left(n + \frac{m}{4}\right) + 4 \lambda_{13} \left(n + \frac{m}{4}\right) = \frac{100 n}{\% \text{CO}_2} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}^*$$

$$\lambda_{13} = \frac{\frac{100 n}{\% \text{CO}_2} \tau_{\text{H}_2\text{O}}^* + \left(n + \frac{m}{4}\right) - n}{5 \left(n + \frac{m}{4}\right)}$$

$$\lambda_{13} = \frac{\frac{100 n}{\% \text{CO}_2} \tau_{\text{H}_2\text{O}}^* + \frac{m}{4}}{5 \left(n + \frac{m}{4}\right)} \quad (95)$$

## 2. Umsetzung des Spaltgases mit Abgas im Spaltvergaser zu Spaltgas und anschließende Verbrennung des Spaltgases im Verbrennungsmotor

Bei Umsetzung des Kraftstoffes mit einem Abgas, welches aus der vollständigen Verbrennung bei  $\lambda = 1$  entsteht, ändert sich an der  $\lambda$ -Berechnung gegenüber 1. deshalb nichts, da sowohl die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit C zu CO als auch die Umsetzung des  $\text{H}_2\text{O}$  mit C zu CO und  $\text{H}_2$  den Sauerstoffbedarf der Verbrennung nicht ändert. Dieses geschieht erst bei der Einspeisung eines Abgases aus einem  $\lambda > 1$  durch die dann mögliche Teilverbrennung. Für eine Vereinfachung der Rechnung soll dieser Anteil der Luft gesondert errechnet werden und dem Luftanteil der Vergasungsluft für die Teilverbrennung des Kraftstoffes, wie sie im nächsten Punkt erläutert wird, zugerechnet werden.

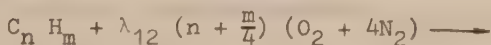
Dadurch kann die Abgaszugabe bis auf ihren Anteil an Luft bei einer Verbrennung mit  $\lambda > 1$  vernachlässigt werden.

## 3. Partielle Verbrennung des Benzins mit Luft ( $\lambda_{12}$ ) zu Spaltgas und anschließende Verbrennung des Spaltgases mit Verbrennungsluft ( $\lambda_{23}$ ) zu Abgas im Verbrennungsmotor

Für diesen Fall soll folgende Voraussetzung festgelegt werden, die in der Praxis allgemein bei der katalytischen Vorvergasung annähernd erfüllt ist:

$$0 < \lambda_{12} < 0,333\bar{3}$$

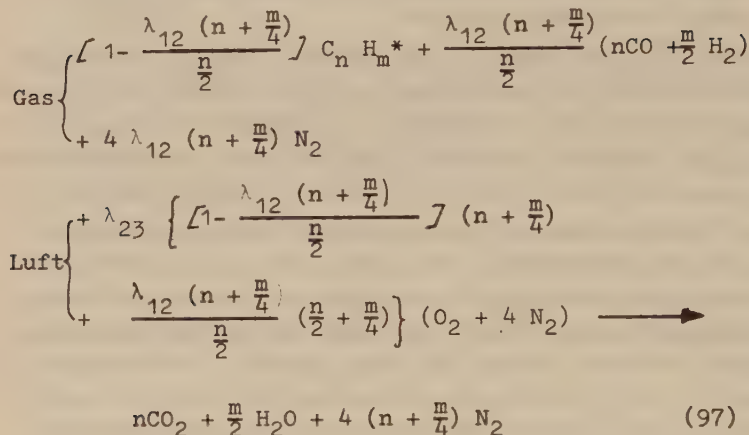
### 3.1 Partielle Verbrennung



$$\left[ 1 - \frac{12 \left(n + \frac{m}{4}\right)}{\frac{n}{2}} \right] \text{C}_n \text{H}_m + \frac{12 \left(n + \frac{m}{4}\right)}{\frac{n}{2}} (n\text{CO} + \frac{m}{2} \text{H}_2) + 4 \lambda_{12} \left(n + \frac{m}{4}\right) \text{N}_2 \quad (96)$$

\*  $\text{C}_n \text{H}_m$  kann auch zu  $\alpha \cdot \frac{\text{C}_n}{2} \frac{\text{H}_m}{\alpha}$  umgesetzt worden sein, also z. B.  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  in  $4\text{C}_2\text{H}_4$ .

## 2.2 Verbrennung des Spaltgases im Motor



## 2.3 Vergleich des wahren $\lambda_{23}$ -s der Verbrennung von Spaltgas im Motor mit dem $\lambda_{13}$ der direkten Verbrennung von Kraftstoff im Verbrennungsmotor

Durch Vergleich der eingesetzten  $O_2$ -Volumina bei direkter und zweistufiger Verbrennung soll eine Beziehung zwischen der aus Formel (95) gewonnenen Größe  $\lambda_{13}$  zu dem wahren Verbrennungsluftverhältnis bei Einsatz von Spaltgas  $\lambda_{23}$  unter Vorgabe verschiedener Vergasungsluftverhältnisse  $\lambda_{12}$  ( $\lambda_{\text{Vergasung}}$ ) gewonnen werden.

$$\begin{aligned} & \lambda_{12} \left( n + \frac{m}{4} \right) + \lambda_{23} \left[ \left( 1 - \frac{\lambda_{12} \left( n + \frac{m}{4} \right)}{\frac{n}{2}} \right) \left( n + \frac{m}{4} \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\lambda_{12} \left( n + \frac{m}{4} \right)}{\frac{n}{2}} \left( \frac{n}{2} + \frac{m}{4} \right) \right] \\ & = \left( n + \frac{m}{4} \right) \lambda_{13} \end{aligned} \quad (98)$$

$$n + \frac{m}{4} = a$$

$$\lambda_{23} = \frac{a (\lambda_{13} - \lambda_{12})}{a \left[ \left( 1 - \frac{\lambda_{12} a}{\frac{n}{2}} \right) + \frac{\lambda_{12}}{\frac{n}{2}} \left( a - \frac{n}{2} \right) \right]}$$

$$\lambda_{23} = \frac{\frac{n}{2} (\lambda_{13} - \lambda_{12})}{\frac{n}{2} - \frac{n}{2} \lambda_{12}}$$

$$\lambda_{23} = \frac{\lambda_{13} - \lambda_{12}}{1 - \lambda_{12}} \quad (99)$$

$$0 < \lambda_{12} < 0,333\overline{3}$$

Zu dem Ergebnis kommt in anderem Zusammenhang und anderer Ableitung auch [140]

Bild 85 zeigt diesen Zusammenhang für verschiedene vorgegebene  $\lambda_{12}$ -Werte (Bereich für die katalytische Vorvergasung bis zur Rußgrenze der thermischen Vergasung, d.h. vollständigen Umsetzung zu CO).

Entsprechend diesem Diagramm ergeben sich Veränderungen für die Diagramme 79 und 80, wenn für die Spaltgaswerte nicht  $\lambda_{13}$ , sondern  $\lambda_{23}$  eingesetzt wird. Die quantitative Erläuterung dieser Einflüsse soll dabei unterbleiben, da dieses über den Rahmen der Arbeit hinausgeht.

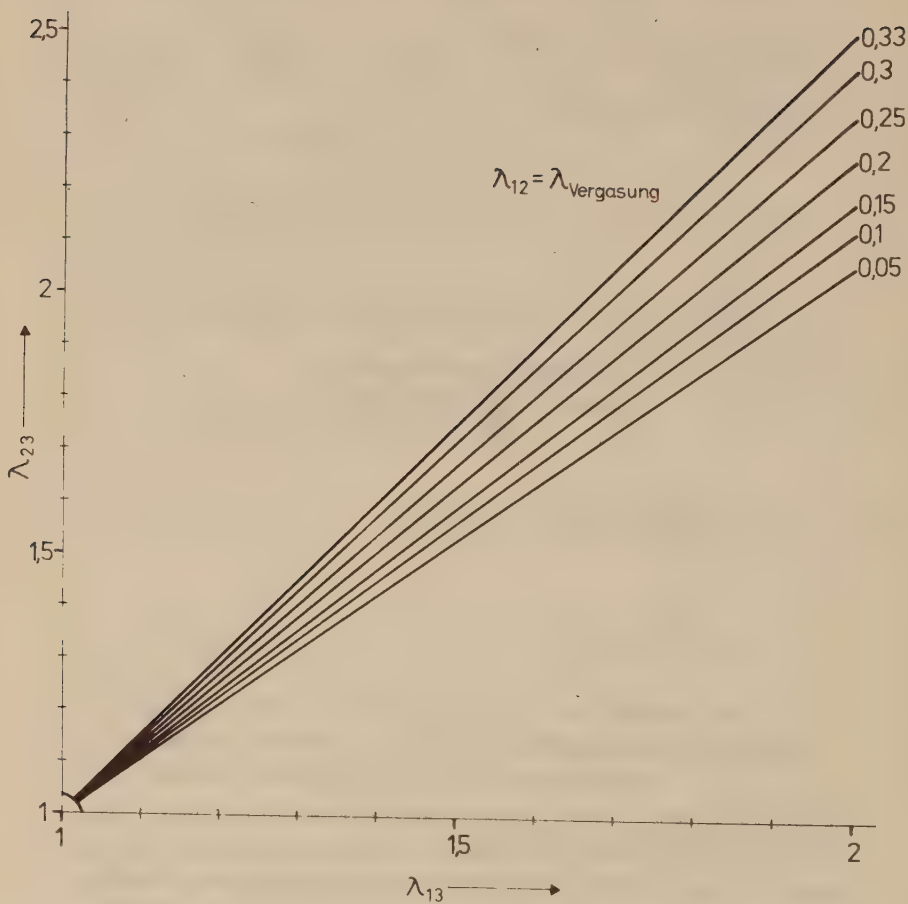


Bild 85

Vergleich der Luftverhältnisse  $\lambda$  bei direkter Verbrennung des Benzins im Motor ( $\lambda_{13}$ ) und partieller Verbrennung in einem Reaktor ( $\lambda_{12}$ ) zu Spaltgas und anschließender Verbrennung des Spaltgases mit Luft ( $\lambda_{23}$ ) im Verbrennungsmotor.

## Lebenslauf

4. 7. 1940 geboren in Werdau/Sachsen  
Vater: Chefarzt Dr. med. Ludwig Koch  
Mutter: Gerta geb. Chares

1946-1958 Grund- und Oberschule in Werdau

Juli 1958 Reifeprüfung

1958-1964 Maschinenbau-Studium Fachrichtung  
Verfahrenstechnik an der Technischen  
Universität Dresden  
Hochschulstudium in Ingenieurpädagogik  
am Ingenieurpädagogischen Institut  
Dresden

31.12.1961 Vermählung mit Gertraude geb. Resch

28. 1.1963 Geburt des Sohnes Ludwig-Christian

1963/1964 Diplomhauptprüfung und Abschluß-  
prüfungen in Ingenieurpädagogik

1.4.64-Aug.67 Fachlehrer für techn. Spezialfächer  
an der Fachschule für Ingenieurökonomie  
Plauen/Vogtl.

7.8.-19.8.1967 Flucht mit der Familie in die  
Bundesrepublik Deutschland

1.10.1967 Angestellter der SIEMENS AG Erlangen,  
Forschungslabor





